

SÉRIE A, N° 73

N° D'ORDRE :
90

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. J. BARDET,

Chef de Laboratoire à l'École Pratique des Hautes Études

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SPECTROGRAPHIQUES ET ANALYTIQUES
SUR LES EAUX MINÉRALES FRANÇAISES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Juin 1914 devant la Commission d'Examen.

MM. G. URBAIN, *Président.*

MICHEL,
AUGER, } *Examineurs.*



PARIS

IMPRIMERIE LEVÉ

17, RUE CASSETTE, 17

1914

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. J. BARDET,

Chef de Laboratoire à l'École Pratique des Hautes Études

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SPECTROGRAPHIQUES ET ANALYTIQUES
SUR LES EAUX MINÉRALES FRANÇAISES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.



Soutenues le Juin 1914 devant la Commission d'Examen.

MM. G. URBAIN, *Président.*

MICHEL, *Examinateurs.*
AUGER,

PARIS
IMPRIMERIE LEVÉ

17. RUE CASSETTE, 17

1914

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Professeur* Mécanique analytique et Mécanique céleste.
 Doyen honoraire..... G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.
 Professeurs honoraires. } CH. WOLF.
 J. RIBAN.

Professeurs LIPPMANN..... Physique.
 BOUTY..... Physique.
 BOUSSINESQ..... Physique mathém. et calcul des probabilités.
 PICARD..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 Y. DELAGE..... Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
 GASTON BONNIER... Botanique.
 DASTRE..... Physiologie.
 KÖENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
 VILLAIN..... Géographie physique.
 GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 HALLER..... Chimie organique.
 JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
 JANET..... Physique.
 WALLERANT..... Minéralogie.
 ANDOYER..... Astronomie.
 PAINLEVÉ..... Mécanique rationnelle.
 HAUG..... Géologie.
 HOUSSAY..... Zoologie.
 H. LE CHATELIER... Chimie.
 GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE..... Physique générale.
 CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 C. CHABRIE..... Chimie appliquée.
 G. URBAIN..... Chimie.
 ÉMILE BOREL..... Théorie des fonctions.
 MARCHIS..... Aviation.
 JEAN PERRIN..... Chimie physique.
 G. PRUVOT..... Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
 MATRUCHOT..... Botanique.
 ABRAHAM..... Physique.
 CARTAN..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 CL. GUICHARD..... Mathématiques générales.
 MOLLIARD..... Physiologie végétale.
 N..... Application de l'analyse à la géométrie.
 N..... Histologie.

Professeurs adjoints... PUISEUX..... Mécanique et astronomie.
 LEDUC..... Physique.
 MICHEL..... Minéralogie.
 HÉROUARD..... Zoologie.
 LÉON BERTRAND... Géologie.
 RÉMY PERRIER... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 COTTON..... Physique.
 LESPIEAU..... Chimie.
 GENTIL..... Pétrographie.
 SAGNAC..... Physique (Enseignement P. C. N.).
 PÉREZ..... Zoologie (Évolution des êtres organisés).

Secrétaire. D. TOMBECK

A M. LE PROFESSEUR G. URBAIN

Respectueux hommages.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Définition. — On divise les eaux de sources en deux grandes classes, eaux douces et eaux minérales. La différence entre ces deux catégories est assez difficile à établir. Elle ne peut se baser ni sur la qualité de la minéralisation, ni sur sa quantité. En fait, il n'existe d'autre démarcation que l'emploi qu'on fait des eaux minérales en thérapeutique. Aussi Chevreul appelait-il ces dernières eaux médicinales, terme beaucoup plus juste que celui qui est généralement employé.

Origine des eaux minérales. — Les géologues ne sont pas d'accord sur l'origine qu'on doit attribuer aux eaux minérales. D'après Daubrée, qui a fait de la question une étude extrêmement approfondie, elles proviendraient de l'infiltration, soit par l'intermédiaire de dislocations de l'écorce, soit simplement par capillarité, des eaux météoriques, qui remontent ensuite par des accidents analogues, après s'être minéralisées suivant les terrains rencontrés, la profondeur atteinte et les conditions de température et de pression qu'elles y trouvent.

M. Armand Gautier, frappé de la relation qui existe entre la composition des eaux d'origine volcanique et celle de certaines eaux minérales, leur a attribué une même origine. Celle-ci devrait être cherchée, selon M. Armand Gautier, qui appuie son opinion sur une suite de fort belles recherches chimiques, dans la distillation des roches cristallines qui, sous l'influence de la température interne du globe, laisseraient échapper leur eau de composition.

Il n'y a d'ailleurs que peu de divergence entre ces deux hypothèses. M. Armand Gautier est en effet obligé de recourir à la théorie de Daubrée pour expliquer, par l'infiltration des eaux météoriques, la nouvelle hydratation des roches ainsi surchauffées et leur décomposition ultérieure, pour une nouvelle formation d'eau.

En tous cas, l'hypothèse de M. Armand Gautier ne peut s'appliquer aux eaux qui n'ont manifestement pas quitté les couches superficielles de la croûte terrestre.

Principaux composants des eaux minérales. — Si l'on examine la composition des différentes eaux minérales en ne tenant compte que des éléments dominants, on voit que la principale caractéristique d'une eau réside dans le ou les acides qu'elle renferme. Les acides chlorhydrique, carbonique, sulfurique, sulfhydrique, y sont de beaucoup les plus abondants, soit isolément, soit groupés. Les éléments basiques qui leur sont combinés sont tantôt alcalins, avec forte prédominance du sodium, tantôt terreux, calcium et magnésium. Les diverses combinaisons qu'on peut former entre ces différents acides et bases, et le mélange des sels ainsi formés, donnent les différentes espèces d'eaux minérales.

Classifications. — Étant donné les diverses proportions dans lesquelles ces mélanges peuvent se faire, on voit que ces espèces sont difficiles à définir et à classer.

Je donne ci-après le tableau établi par Willm et Jacquot, pour les eaux françaises, qui peut être considéré comme le type de classifications chimiques des eaux minérales.

M. de Launay fait remarquer combien il est difficile de classer chimiquement des corps de composition aussi complexe que les eaux minérales ; il ajoute que leur rôle thérapeutique, qui est d'ailleurs assez mal précisé, peut tenir à des substances qui n'y sont contenues qu'en très faible quantité et que la classification indiquée plus haut risque d'induire en erreur. Il propose donc la classification géologique suivante :

- 1^o Sources **FERRUGINEUSES** (sans acide carbonique libre), presque superficielles et froides ;
- 2^o Sources **SALINES** (à chlorure de sodium ou de magnésium ; sulfates de chaux, de soude ou de magnésie ; sulfures de calcium, ou rarement de sodium, accidentels, etc.) également froides en principe et minéralisées par la dissolution de gîtes salifères ;
- 3^o Sources **CARBONATÉES**, caractérisées par la présence de l'acide carbonique libre, qui a généralement amené la dissolution d'alcalis et produit des sources alcalines, mais qui, parfois aussi, en fait des sources ferrugineuses, à température variable ;
- 4^o Sources **SULFUREUSES**, à sulfure de sodium dominant, toujours chaudes ;
- 5^o Sources **ALPESTRES**, indifférentes ou indéterminées (wildbäber akrothermen), à minéralisation très faible, mais à haute température.

Dans la description des résultats que j'ai obtenus, je suivrai la classification de Willm et Jacquot, qui, étant

TABEAU
DE LA
CLASSIFICATION DES EAUX MINÉRALES FRANÇAISES
D'APRÈS LEUR COMPOSITION ET LEUR GISEMENT

EAUX.	BICARBONATÉES..	A base de soude.	Bicarbonatées sodiques. Chloro-bicarbonatées sodiques. Ferro-bicarbonatées sodiques.
		A bases terreuses.	Bicarbonatées à bases terreuses. Chloro - bicarbonatées à bases terreuses. Ferro - bicarbonatées à bases terreuses.
		A base de soude.	Sulfurées sodiques. Chloro - sulfurées sodiques.
	SULFURÉES	A base de chaux.	Sulfurées calciques accidentelles. Chloro - sulfurées calciques.
		A base de soude.	Sulfureuses dégénérées. Sulfatées sodiques.
		A bases terreuses.	Sulfatées calciques et magnésiennes. Chloro-sulfatées calciques.
	CHLORURÉES....	A base de soude.	Chlorurées sodiques.
	CARBONATÉES...	A base d'oxyde de fer	Ferrugineuses de toutes catégories en dehors de celles du plateau central.
	SULFATÉES.....		
	CRÉNATÉES.....		

donné sa base chimique, se rapproche le plus de l'étude que j'ai faite.

Composants accessoires des eaux minérales. — En outre des corps principaux cités plus haut, acides carbonique, chlorhydrique, sulfurique, sulfhydrique, métaux alcalins, sodium et potassium, alcalino-terreux, calcium, magnésium, il existe dans les eaux minérales un certain nombre d'éléments dont la présence est presque constante, mais que leur quantité ne peut faire admettre comme composants principaux de l'eau. Ce sont le lithium, signalé en 1824 par Berzelius dans l'eau de Carlsbad, le rubidium et le cæsium, découverts en 1860 par Kirchhoff et Bunsen dans l'eau de Dürkheim, le baryum et le strontium, que décèlent un grand nombre d'analyses, le fer et le manganèse, l'aluminium, le silicium, le bore, l'arsenic, le brome, l'iode, le fluor.

Enfin, il y a dans les eaux une troisième classe d'éléments qui ne sont contenus qu'en très minime quantité. Ce sont, d'une part, les gaz rares que M. Moureu a décelés et étudiés dans un très grand nombre de sources; d'autre part les métaux des groupes analytiques de l'hydrogène sulfuré et du sulfure ammonique. C'est la recherche de ces derniers qui fait l'objet du présent travail.

Mais avant d'entrer dans le détail de mes recherches, je vais résumer brièvement les études antérieures, qui montreront combien la présence de traces métalliques dans les eaux fut jusqu'ici pour les analystes un sujet de recherches et de controverses, dont les résultats ne furent jamais définitifs.

CHAPITRE II

HISTORIQUE

La première mention qui soit faite dans une analyse d'eau minérale d'un métal, est celle du cuivre, indiqué en 1847 par Fehling, dans les eaux chlorurées sodiques de Sulz am Neckar.

En 1851, Mitscherlich trouve le même métal dans les eaux froides de Frienwalde, dans lesquelles également il mentionne pour la première fois l'arsenic. La même année Thénard décelait et dosait ce dernier dans les eaux de La Bourboule.

En 1852, dans une analyse des eaux peu minéralisées de Bad-Tolz, Fresenius indique la présence du baryum, du strontium et du bore. Fehling, dans une analyse des eaux de Wilbad, signale la présence du zinc.

En 1856, à Cannstadt, et en 1858 à Teinach, le même auteur trouve de l'antimoine, du cuivre, du plomb et du zinc.

En 1859, Fresenius décèle le titane dans les eaux de Wildungen. Au mois de mai 1860, Kirchhoff et Bunsen inaugurant leur méthode d'analyse spectrale, signalent la présence d'un nouveau métal alcalin, le cæsium, dans les eaux de Kreutznach, de Durekheim et de Baden ; l'isolement du nouveau corps, fait par ces auteurs, amena en 1861, la découverte dans les eaux de Durekheim, du *rubidium*, qu'ils avaient d'abord signalé dans le lépidolithe de Saxe.

En 1861, également, Fresenius indique la présence dans les eaux d'Ems, du nickel et du cobalt. Le même auteur signale encore le cobalt en 1863, dans les eaux bicarbonatées alcalines de Niederselter, puis en 1864 dans les eaux ferrugineuses de Pyrmont, et en 1865 dans celles de Driburg, accompagné, dans ces deux dernières de l'antimoine, du cuivre, du nickel, du titane et du zinc.

En 1872, M. Garrigou indique dans les eaux de Luchon la présence du plomb, de l'antimoine, du bismuth, et celle moins certaine du cuivre, du cobalt, du nickel.

En 1873, Poleck faisant l'analyse des eaux ferrugineuses de Flingsberg, décèle pour la première fois du bismuth accompagné d'antimoine, cuivre, nickel et zinc.

Le thallium est signalé en 1876 par Huseman dans les eaux de Taraps Schulls, en Suisse. La présence de ce métal dans les eaux minérales est confirmée en 1879 par Ludwig et Mauthner, dans une analyse des eaux de Carlsbad, ainsi que celle de l'antimoine, du sélénium, et du zinc.

Le vanadium a été signalé par U. Mussi dans les eaux des stations Italiennes de Cortona et de Rio.

On voit par cette énumération que ce sont surtout les savants étrangers et particulièrement les analystes allemands qui se sont attachés à la recherche des métaux dans les eaux minérales. En France, il n'y a guère que M. Garrigou qui ait compris l'intérêt que présentait cette étude, et, loin de reconnaître ce que pareilles recherches pourrait donner tant au point de vue de la connaissance des eaux mêmes que de leur rôle géologique, on a longtemps tenu en suspicion les découvertes de l'éminent chimiste.

Lors de celle qu'il fit du mercure dans les eaux de Saint-

Nectaire, il dut engager avec Lefort, chimiste de l'Académie de Médecine, une polémique qui prouva que la plupart des chimistes français ignoraient les travaux des analystes allemands sur ce sujet.

Un des plus vifs reproches que l'on ait faits à Garrigou, fut qu'il utilisait des procédés d'analyse dont les laboratoires n'avaient pas l'habitude et qui inspiraient aux chimistes, à cause de leur caractère purement physique, une instinctive méfiance. Garrigou, en effet, avait la plus grande confiance dans la méthode des flammes de Bunsen, et dans la spectroscopie, et c'est l'emploi de ces deux procédés de recherches qui lui permit de reconnaître dans les eaux dont il a fait l'analyse, des traces de corps qui, le plus souvent, passaient inaperçus des autres chercheurs.

Exception faite de M. Garrigou, les auteurs français qui se sont occupés des eaux minérales, ont toujours suspecté l'exactitude des résultats obtenus dans la recherche des traces de métaux.

Willm et Jacquot, dans leurs « Eaux minérales de la France », livre paru en 1894, et qui est le résumé de toutes les études chimiques et géologiques faites jusqu'alors en France, donnent le tableau ci-contre, qui groupe la totalité des éléments qu'ils jugent former la constitution élémentaire des eaux minérales de France.

Ce tableau est suivi de la remarque suivante : « On a encore signalé l'argent, l'antimoine, le plomb, le bismuth, l'étain, le mercure, mais il convient de faire accompagner ces noms d'un point de doute. »

Dans son livre, « Recherche, captage et aménagement des sources thermo-minérales », paru en 1899, M. de Lannay, traitant de la composition chimique des eaux miné-

OXYGÈNE

HYDROGÈNE

ÉLÉMENTS
ÉLECTRO-NÉGATIFS
OU ACIDES

ÉLÉMENTS
ÉLECTRO-POSITIFS
OU BASIQUES

ÉLÉMENTS FONDAMENTAUX

Azote	(gazeux).	Calcium.
Chlore	(chlorures).	Magnésium.
Soufre	(hydrogène sulfuré, sulfures, sulfates, hyposulfites).	Sodium.
Carbone	(acide carbonique et carbonates).	Potassium.
Silicium	(silice et silicates).	Fer.

ÉLÉMENTS ASSEZ FRÉQUENTS mais peu abondants

Brome	(bromures).	Strontium.
Iode	(iodures).	Manganèse.
Fluor	(fluorures).	Lithium.
Azote	(azotates, ammoniaques).	Rubidium.
Bore	(borates).	Cuivre.
Phosphore	(phosphates).	
Arsenic	(arséniates, sulfarséniates).	

ÉLÉMENTS NE SE RENCONTRANT QUE RAREMENT

Aluminium.
Baryum.
Nickel.
Cobalt.
Glucinium.
Zinc.
Cadmium.
Cæsium.

rales, et après avoir donné la liste des éléments fondamentaux, dit textuellement :

« Si nous abordons maintenant la série des métaux plus lourds et plus rares, réellement caractéristiques des filons métallifères, nous n'aurons plus à en mentionner que des traces insignifiantes, souvent contestables, et après avoir été signalées par un chimiste, exposées à être niées par un autre : traces qui, presque toujours sont même dues à une circonstance accidentelle, telle que la présence d'objets métalliques, tuyaux en plomb, robinets en cuivre, etc., sur la circulation des eaux, ou au passage de ces eaux par des filons où ces métaux s'étaient antérieurement déposés, c'est-à-dire, à un de ces phénomènes de remise en mouvement sur la grande importance desquels nous avons récemment appelé l'attention. »

Après quoi l'auteur cite seulement comme des cas très rares, sur lesquels le doute plane encore : nickel, cobalt, cuivre, plomb, étain, glucine ; la présence du mercure, de l'argent, et de l'or, lui paraît encore plus problématique.

On voit le peu de crédit qu'ont trouvé en France les résultats de la recherche des traces métalliques. Il n'en a pas été de même à l'étranger.

Si l'on consulte le Bäderbuch, ouvrage publié par le gouvernement impérial allemand, et qui donne les analyses et tous les renseignements concernant les eaux minérales allemandes, on voit que les corps que l'on ne signale qu'à titre exceptionnel dans les analyses des eaux françaises sont très fréquemment indiqués, souvent même dosés. C'est ainsi que la présence du cuivre est signalée dans 24 analyses, celle du zinc dans 14, celle du titane dans 14, celle de l'antimoine dans 10, celle du nickel

dans 8, celle du plomb dans 5. Le cobalt a été trouvé 4 fois, le bismuth et l'argent 1 fois.

Sur 37 analyses portant sur les principales eaux italiennes, on constate 18 fois l'indication du cuivre, 2 fois celle du zinc, du titane, du vanadium.

Des 16 analyses d'eaux autrichiennes que j'ai pu consulter, 3 contiennent mention du zinc, 2 du cuivre, de l'antimoine, 4 celle du plomb, du titane, du cobalt, du thallium.

Il m'a paru intéressant d'appliquer à la recherche de traces métalliques dans les eaux les méthodes si sûres de la spectrographie, et de faire ainsi cesser le doute qui planait sur leur existence ; il était en outre intéressant de savoir si leur présence n'était qu'un accident, ou si elle se présentait avec une certaine constance, et enfin, dans ce cas, si l'on en pouvait déduire des conséquences, soit au point de vue chimique, soit au point de vue géologique. Ce sont ces recherches, poursuivies durant trois ans au laboratoire de Chimie Minérale qui font l'objet du présent travail.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE III

SPECTROGRAPHIE.

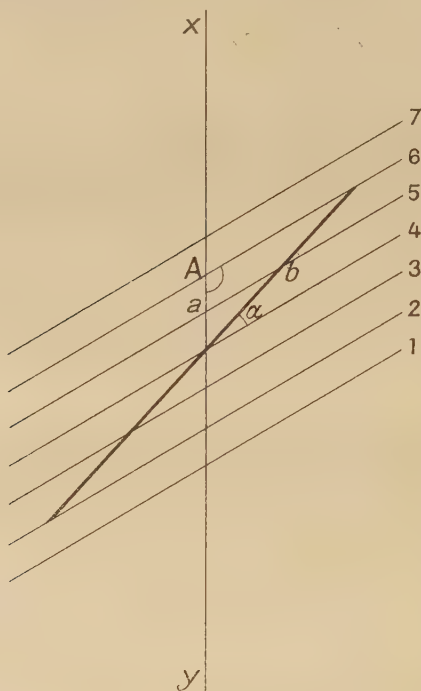
L'appareil dont j'ai fait usage est un grand spectrographe à prisme, à optique en quartz, construit par M. Werlein. Il se compose :

- 1^o D'un tube collimateur portant à une extrémité la fente, à l'autre une lentille de quartz de 60 centimètres de foyer. Ce tube peut s'allonger au moyen d'une crémaillère.
- 2^o D'un prisme de Cornu formé de deux demi-prismes taillés l'un dans un quartz lévogyre, l'autre dans un quartz dextrogyre, tous deux collés par de la glycérine. Le prisme peut osciller autour de son axe.
- 3^o D'une chambre à soufflet, avec une lentille en quartz. La partie arrière de la chambre est portée par un chariot mobile autour d'un pivot pour lui donner l'inclinaison voulue, et pouvant se déplacer suivant l'axe de l'appareil pour faire varier le tirage. Ce bâti supporte un cadre mobile verticalement destiné à porter le châssis. Celui-ci est d'un modèle particulier, portant des rainures où se déplacent des cales destinées à donner à la plaque la courbure nécessaire.

Le collimateur et la chambre sont portés par de lourdes pièces en fonte, qu'on peut faire pivoter autour du socle du prisme. Celui-ci est, ainsi que les deux lentilles,

enfermé sous un couvercle en métal absolument hermétique. Enfin tout l'appareil repose sur une forte plaque d'ardoise.

Le réglage de l'appareil se fait de la façon suivante : On règle d'abord la position de la fente qui doit être bien verticale. Le collimateur est ensuite réglé de façon à rendre parallèles les rayons venant de la fente ; on fait alors



tourner le prisme rigoureusement vertical autour de son axe, de façon à amener l'extrême ultra-violet au minimum de déviation. Ces rayons s'observent au moyen d'un écran fluorescent, mis à la place du châssis, en réglant grossièrement la place de celui-ci.

Il ne reste plus qu'à faire la mise au point. On détermine approximativement la région où elle doit se faire au moyen de l'écran fluorescent. Mais

la mise au point définitive ne peut être faite qu'au moyen de la plaque sensible. Celle-ci est mise à plat dans le châssis, les cales de courbure étant placées sous les ressorts. On fait alors une série de photographies en ne faisant varier que le tirage de la chambre. On coupe

ainsi le plan de mise au point par une succession de photographies dont chacune n'est nette qu'aux points de coupures. Le pivot de la chambre passant par le centre de la plaque, le tirage nécessaire sera celui de la photographie parfaite pour cette région. Quant à l'inclinaison elle sera donnée par l'angle α , dont la plaque doit être déviée. Cet angle se calcule aisément, connaissant α , différence de tirage entre les positions 2 et 6, b , longueur du spectre, A , inclinaison suivant laquelle les photographies ont été prises.

Lorsqu'on connaît le tirage et l'inclinaison, il ne reste plus à régler que la courbure à donner à la plaque. Celle-ci s'obtient en opérant comme ci-dessus par poses successives. La différence de tirage entre les positions de mise au point du centre et des extrémités du spectre donne la flèche de la courbure.

En fait ces trois réglages, du tirage, de l'inclinaison, de la courbure, se contrariant entre eux, font de la mise au point une opération longue et minutieuse, qui demande à être conduite avec beaucoup de méthode et de soin.

CHAPITRE IV

OBTENTION DES SPECTRES

La méthode suivie est celle des spectres d'arc telle que l'a préconisée M. Urbain. La matière à spectrographier est placée dans une cavité du charbon positif de la lampe. Celle-ci est située à un mètre environ de la fente ; une lentille de quartz sert à la projection de l'image de l'arc sur la fente. La lentille porte un diaphragme dont l'ouverture est réduite à 4 millimètres. Cette ouverture minimise surtout à diminuer la lumière de la source de façon à augmenter le temps de pose et à rendre moins sensible les petites erreurs commises sur lui. De plus, il est indispensable que la matière placée dans l'arc soit volatilisée en totalité. Le temps de pose doit donc être au moins équivalent au temps nécessaire à cette volatilisation.

Le courant employé était le courant continu de 110 volts. Un rhéostat permettait d'en faire varier l'intensité qui était de 12 à 15 ampères pour les arcs du charbon, de 3 à 4 ampères pour le fer. Dans ces conditions, et avec l'ouverture de 4 millimètres indiquée plus haut, le temps de pose est de 15 secondes pour les arcs de charbon, de 10 secondes pour les arcs de fer, en utilisant les plaques Lumière, marque Σ .

Celles ci possèdent un grain un peu gros, mais ont l'avantage de réunir les qualités de sensibilité et d'opposition des teintes indispensables à l'obtention de bonnes images.

Les clichés gagnent à être révélés dans un bain un peu fort, puisque le but est d'obtenir des images à grands contrastes, la recherche des demi-teintes étant inutile. Nous avons employé un révélateur au métol et hydroquinone très concentré qui nous a donné toute satisfaction à cet égard.

CHAPITRE V

LECTURE DES CLICHÉS

Chaque cliché porte trois bandes spectrales.

1° Le spectre des électrodes en charbon servant de support à la matière étudiée. Ce spectre sert à indiquer à l'observateur les raies attribuables à ces électrodes et provenant de leurs impuretés (1). On ne devra naturellement en tenir compte dans la lecture que si elles sont suffisamment renforcées pour permettre d'affirmer que la matière examinée contient des corps qui les donnent.

2° Le spectre du fer servant d'échelle.

3° Le spectre de la matière à examiner sur les électrodes de charbon.

La lecture d'un pareil cliché peut se faire de plusieurs façons.

Les lectures courantes se font au moyen d'un simple microscope. On apprécie alors la longueur d'onde d'une raie en évaluant à l'œil sa position relativement aux raies les plus voisines du spectre du fer. Pour un observateur exercé cette méthode permet, jusqu'à 3.200 U. A., des mesures exactes, à 3/10^e d'unité Angström.

Pour simplifier ces mesures M. Urbain et moi avons fait une épreuve agrandie 15 fois d'un spectre du fer obtenu avec le spectrographe du laboratoire. Ce spectre a été gradué en unités Angström et les longueurs d'ondes

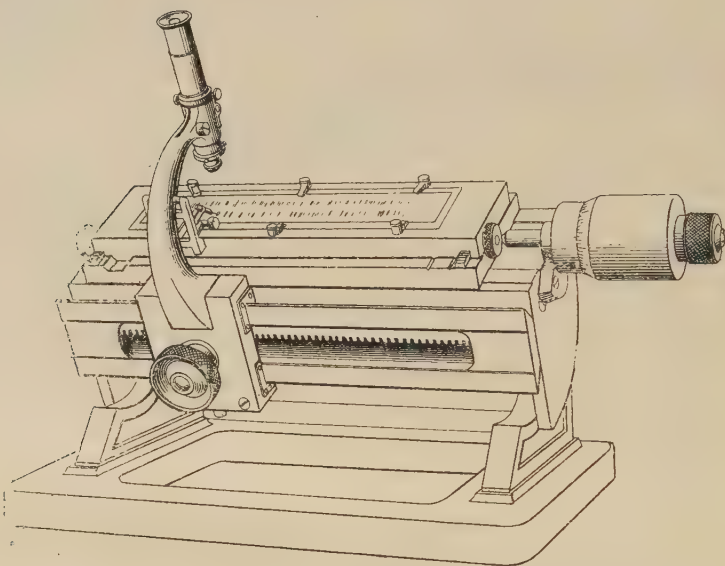
(1) Celles-ci sont : fer, silicium, bore, aluminium, magnésium.

d'un grand nombre de raies y ont été portées. De plus, on y a indiqué la place des principales raies de la plupart des corps. En ayant sous les yeux le spectre ainsi annoté, il devient très facile de savoir à quel corps appartient une raie donnée. Lorsqu'il y a doute sur l'identité d'une raie, par exemple, lorsque deux corps ont deux raies de longueurs d'onde identiques ou très voisines, les autres raies du corps spectrographié lèveront rapidement le doute.

Il peut néanmoins se présenter des cas où il est nécessaire de recourir à des mesures plus précises que la simple évaluation. Par exemple, lorsqu'on rencontre une ou plusieurs raies dont on ne reconnaît pas immédiatement l'origine. Il faut alors faire une mesure exacte des distances qui séparent cette raie des raies du fer dont on connaît la longueur d'onde. Dans ce but, on utilise une vis micrométrique. Divers appareils ont été construits pour cet usage. Le laboratoire de chimie minérale possède un appareil qui a été construit sur les données de M. Urbain et les miennes et dont je vais donner la description.

Cet appareil est une machine à diviser à laquelle sa destination particulière a fait apporter quelques modifications. Les mesures se faisant dans un très petit espace, nous avons jugé inutile de faire construire une vis micrométrique de la dimension du cliché, ainsi qu'on le fait généralement dans les appareils destinés au même usage. La vis n'a que 5 centimètres de longueur. Cette petite dimension permet de la renfermer entièrement dans un tambour double qui le protège des chocs ou des poussières qui nuiraient à sa précision. Le cliché à mesurer est porté par une platine que deux forts ressorts appuient sur l'extrémité de la vis. De cette façon les mouvements de

celle-ci sont transmis dans le moindre temps mort, la pression se faisant toujours dans le même sens. La visée se fait au moyen d'un microscope dont le grossissement peut varier de 10 à 20 diamètres. Ce microscope peut se déplacer tout le long de la plaque au moyen d'une cré-



maillère à grosses dents. De cette façon, la vis ne sert que lorsqu'on veut effectuer des mesures très précises et se trouve par ce fait, préservée d'un usage constant. Enfin un tracelet fixé au microscope permet de marquer d'un trait très fin sur la gélatine les raies qu'on désire appeler à l'attention. L'appareil peut osciller sur son pied à la façon d'un microscope ordinaire de façon à rendre les observations plus commodes. La machine a été à dessein construite de façon massive, pour lui assurer une

parfaite stabilité et éviter des déplacements au cours des mesures.

Les mesures au moyen de cet appareil se font de la façon suivante :

1° On amène le réticule, au moyen de la vis, en coïncidence avec une raie du spectre du fer, de longueur d'onde λ_1 , voisine de la raie à mesurer ; on lit la division de la vis correspondante a ; 2° on amène le réticule en coïncidence avec la raie de longueur d'onde cherchée x , et on lit la division de la vis correspondante b ; 3° on amène le réticule en coïncidence avec une deuxième raie du fer de longueur d'onde λ_2 , et on lit la division de la vis c .

On possède alors tous les éléments nécessaires au calcul de la longueur d'onde cherchée. On peut opérer de trois manières, soit en construisant la courbe de la région étudiée qui, si elle est de petite longueur peut être assimilée à une droite.

Soit au moyen du calcul, en tirant x de la formule suivante :

$$\frac{x - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{b - a}{c - a}$$

Soit au moyen de tables de conversion donnant, pour les appareils employés, la valeur de l'unité Angström en fonction du pas de la vis, dans la région étudiée.

Les mesures ainsi faites comportent une erreur maxima de $\frac{1}{100}$ de millimètre, ainsi que nous l'ont montré des séries de mesures comparatives. Cette erreur est inhérente, non pas à l'appareil, qui permettrait une précision beaucoup plus grande, mais au repérage des raies. Celles-ci ont en effet une largeur et une netteté variables, et la

superposition du réticule amène une erreur de visée ; celle-ci est réduite au minimum par le choix des repères, mais il est impossible qu'elle soit nulle. De plus, la physionomie propre de la raie est altérée par le grain de la couche d'argent du cliché. Il est donc impossible de compter sur une précision plus grande que le $\frac{1}{100}$ de millimètre. Cette erreur se traduit naturellement dans la mesure des longueurs d'onde par une valeur variable, suivant la région du cliché étudiée.

Voici en effet en millimètres les longueurs embrassées sur les clichés de notre spectrographe par les centaines d'unités Angström.

De 2400 à 2500 U. A.	16,01
2500 2600 —	15,04
2600 2700 —	12,33
2700 2800 —	11,01
2800 2900 —	9,72
2900 3000 —	8,66
3000 3100 —	7,76
3100 3200 —	6,99
3200 3300 —	6,35
3300 3400 —	5,74
3400 3500 —	5,23
3500 3600 —	4,81
3600 3700 —	4,39
3700 3800 —	4,07
3800 3900 —	3,70
3900 4000 —	3,42
4000 4100 —	3,15

L'erreur Δx commise dans le calcul de la longueur d'onde x d'une raie est donnée par la formule :

$$\Delta x = 2 \varepsilon \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{c - a}$$

Dans laquelle ε représente l'erreur de lecture λ_1, λ_2 , α, c , les bases du calcul indiquées plus haut. En l'appliquant aux nombres ci-dessus, cette formule nous permet de calculer l'erreur moyenne commise dans chaque région du spectre.

De 2400 à 2500 U.A. l'erreur sera —				0,124 U.A.
2500	2600	—	—	0,132 —
2600	2700	—	—	0,162 —
2700	2800	—	—	0,180 —
2800	2900	—	—	0,206 —
2900	3000	—	—	0,230 —
3000	3100	—	—	0,256 —
3100	3200	—	—	0,286 —
3200	3300	—	—	0,314 —
3400	3400	—	—	0,348 —
3400	3500	—	—	0,380 —
3500	3600	—	—	0,416 —
3600	3700	—	—	0,456 —
3700	3800	—	—	0,490 —
3800	3900	—	—	0,540 —
3900	4000	—	—	0,584 —
4000	4100	—	—	0,63 —

Or, une erreur de 0,4 unités Angström est trop forte pour permettre l'attribution sûre d'une raie même en se reportant aux autres raies du corps.

De plus, un spectre fait sur électrodes de carbone est rendu illisible jusqu'à 3,500 U. A. par les bandes du cyano-gène. Il faudrait pour faire une lecture dans cette région, utiliser les électrodes métalliques, cuivre par exemple. Or, sans parler des cas nombreux où le cuivre est un des corps cherchés, je n'ai bien souvent disposé que de la quantité de matière strictement indispensable à l'obtention d'une seule épreuve.

D'autre part, nous avons dit dans la description de notre spectrographe que la plaque doit être courbée dans le

châssis pour épouser la diacaustique de l'appareil. Or, pratiquement, la limite d'élasticité du verre empêche d'obtenir une mise au point parfaite sur toute la longueur du spectre. On doit se contenter d'une netteté moyenne aux deux extrémités du cliché pour en avoir une absolue dans la partie centrale.

Toutes ces raisons nous ont obligés à limiter nos recherches à la partie du spectre comprise entre 2,500 et 3,500. Mais il ne faudrait pas croire que cette délimitation retire de la généralité aux recherches faites par cette méthode. Si l'on consulte en effet les tables de longueur d'ondes, on s'aperçoit que la région ainsi étudiée est précisément celle où la plupart des corps présentent leurs raies les plus caractéristiques.

C'est ce dont on se rendra compte par le tableau suivant où nous avons groupé pour chacun des principaux corps les raies que nos études nous ont montré être les plus importantes (1).

(1) Les longueurs d'ondes et les intensités sont celles données par Exner et Haschek. Les raies marquées + sont celles que M. de Gramont considère comme les raies ultimes du corps.

Les raies marquées ■ sont celles qui m'ont servi de repère.

	NOMBRE DE RAIES			PRINCIPALES RAIES	
	j. 2500	2500-3500	ap. 3500	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Ag.	4	7	16	3280,8 3383,0 + ■	500 300
Al.	10	16	6	3082,3 3092,9 ■ 3944,2 3961,7 +	500 800 800 1000
As.	10	8	0	2288,2 2780,4 + ■ 2860,6	4 10 10
Au.	3	13	19	2676,0 + ■ 3029,3 3122,9 4792,8	15 8 10 10
Ba.	3	24	180	4554,2 + 4934,3 5853,9 6141,9 6497,2	1000 100 200 1000 200
Be.	3	5	1	3130,5 3131,2 } ■	20 20
Bi.	3	22	23	2898,1 2938,4 3067,8 + ■ 3596,3	50 50 500 50
Bo.	2	0	0	2496,8 2497,8 } +	20 20
Ca.	1	20	93	3933,8 3968,6 4226,9 4455,0	500 300 1000 200
Cd.	6	19	13	3403,8 ■ 3466,4 3610,7 4800,1 5086,1 6438,7	100 100 500 100 100 200
Co.	164	556	1104	2389,0 +	2

	NOMBRE DE RAIES			PRINCIPALES RAIES	
	j. 2500	2500-3500	ap. 3500	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Co.	164	556	1104	3405,3	20
				3453,7	20
				3489,6	20
				3995,5	20
				6450,5	30
Cr.	36	572	1093	3578,8	30
				3593,6	30
				3605,5	30
				4275,0	50
				5206,2	30
Cs.	0	0	14	4555,3	200
				4593,4	50
Cu.	26	176	166	3247,7	1000
				3274,1	1000
				4022,9	100
				4062,9	200
				5153,4	100
				5218,4	200
Ga.	1	7	6	2874,3	10
				2943,8	10
				4033,2	30
				4172,2	30
				6397,1	20
Ge.	10	16	1	2651,3	30
				2691,5	20
				2709,7	30
				2754,7	30
				3039,2	50
Hg.	6	44	28	2536,7	30
				2925,8	200
				3021,7	200
				3125,7	200
				4358,6	300
				5460,9	500
				5769,6	300
In.	4	20	4	5790,3	300
				3039,5	30
				3256,2	100
				4101,9	200
				4511,5	300

	NOMBRE DE RAIES			PRINCIPALES RAIES	
	j 2500	2500-3500	ap. 3500	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Ir.	80	510	216	2943,3 3100,5 3220,9 3368,6 3513,8 3583,2 3800,2	10 15 15 10 15 10 10
Li.	0	2	11	3232,8 4612,2 4603,2 6103,8 6708,1	■ 50 100 100 500 1000
Mg.	0	37	15	2795,6 2802,8 2832,2 3838,4 5183,8	200 100 + ■ 500 100 100
Mn.	14	338	513	2576,2 2794,9 2798,4 2801,2 4030,9 4033,2 4034,6	+ 4 50 ■ 50 50 100 100 50
Mo.	64	1074	2252	3132,7 3170,5 3194,1 3798,4 3864,3 5506,6	■ 30 20 20 + 50 + 50 50
Na.	0	6	19	3302,6 3303,1 5890,2 5896,2	} ■ 100 } 100 } 1000 } + 1000
Ni.	117	231	628	2416,2 3134,2 3414,9 3476,4 3493,1 3515,2 3524,7	2 ■ 30 + 30 30 30 30 50

	NOMBRE DE RAIES			PRINCIPALES RAIES	
	j. 2500	2500-3500	ap. 3500	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Ni.	417	231	628	3619,5	50
Pj.	55	85	128	3242,8	100
				3373,2	30
				3404,7	100
				3609,7	100
				3639,8	200
Pt.	69	217	175	2659,6	30
				2702,5	20
				2706,0	20
				2998,1	30
				3064,8	50
				4498,9	30
Rb.	0		17	4202,0	500
				4215,7	200
Rh.	97	467	438	3323,2	50
				3396,9	100
				3435,0	200
				3502,7	50
				3658,1	50
				3692,5	50
Ru.	75	980	893	3417,5	20
				3428,5	20
				3436,8	30
				3499,1	50
				3596,3	20
				4080,8	20
Sb.	13	21	4	2528,6	20
				2598,2	20
				2878,0	20
				3029,9	20
				3232,7	30
				3267,6	30
				3638,0	20
Si.	13	17	10	2516,2	30
				2881,7	30
				3905,7	15
Sn.	15	25	4	2840,2	30
				2863,3	20
				3009,3	50

	NOMBRE DE RAIES			PRINCIPALES RAIES	
	j. 2500	2500-3500	ap. 3500	LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ
Sn.	15	25	4	3034,2 3175,2 3262,5	50 100 100
Sr.	4	20	122	3351,4 4077,9 4215,7 4607,5 5481,2	30 1000 500 1000 100
Ti.	5	344	774	3371,6 3377,7 3998,8 4999,7 5210,6	10 10 20 20 20
U.	48	2017	2923	5493,1 5528 6449	10 10 10
V.	61	651	930	3184,1 3185,5 4111,9 4379,4 4390,2	20 20 30 30 30
W.	261	1265	1828	2896,1 2896,5 5053,5 5224,8 5492,5 5514,9	3 4 15 20 15 20
Zn.	1	24	10	3282,5 3302,8 3345,2 4680,3 4722,4 4810,8 6362,7	200 100 100 100 200 200 200
Zr.	17	403	650	3392,1 3496,4 4688,0	10 10 15

J'en'ai pas porté dans ce tableau le phosphore et le tellure dont les spectres ne comportent que des raies peu nombreuses et sans grande sensibilité.

J'en ai également exclu le fer, qui se trouve dans le carbone des électrodes avec trop d'abondance pour qu'on puisse utiliser la méthode pour les rechercher ; le thorium et les terres rares, dont le groupe si nombreux et complexe eût allongé la liste inutilement, puisque je n'en ai jamais rencontré dans mes recherches.

On voit d'après ce tableau :

- 1° Que les corps suivants ont leurs raies les plus sensibles entre 2.500 et 3.500.

Antimoine, argent, arsenic, bismuth, cobalt, cuivre, étain, germanium, glucinium, iridium, magnésium, mercure, nickel, or, palladium, platine, rhodium, ruthenium, silicium, vanadium, zinc.

L'étude de cette région du spectre est donc la plus indiquée pour la recherche de ces corps.

- 2° Que les corps suivants ont plusieurs raies très sensibles entre 2.500 et 3.500.

Aluminium, cadmium, gallium, indium, manganèse, molybdène, sodium, titane, tungstène.

L'étude de cette région du spectre est donc encore suffisante pour la recherche de ces éléments.

- 3° Que les corps suivants ont leurs raies principales en dehors de la région du spectre comprise entre 2.500 et 3.500 mais y présentent plusieurs raies caractéristiques.

Baryum, calcium, chrome, lithium, strontium, uranium, zirconium.

L'étude de cette région du spectre, si elle n'est pas la plus sensible suffira dans les cas où ces corps sont contenus autrement qu'à l'état de trace.

- 4° Que les corps suivants n'y présentent aucune raie, ou seulement des raies d'intensité très faible n'apparaissant que pour une forte proportion du corps ; bore, cæsium, rubidium.

L'étude de cette région est donc absolument insuffisante pour la recherche de ces éléments.

En résumé, l'étude de la région du spectre comprise entre λ 2500 et λ 3500, est celle qui donnera en général les meilleurs résultats sauf pour la recherche de baryum, bore, cæsium, calcium, chrome, lithium, rubidium, strontium, uranium, zirconium.

Sil'on joint à ces derniers les corps qui existent dans les électrodes, et ne peuvent par conséquent se déceler que lorsque les raies qu'ils donnent sont manifestement renforcées ou plus nombreuses : aluminium, carbone, fer, magnésium, silicium, et ceux que la spectrographie d'arc est impuissante à déceler, fluor, chlore, brome, iode, soufre, sélénium. On voit qu'il reste encore à la méthode des spectres d'arc, telle que je l'ai employée, un champ d'investigations assez vaste, principalement dans le domaine des métaux. Or, ce sont précisément ceux-ci qui échappent dans l'analyse des eaux minérales à la recherche chimique en raison de leur infime proportion dans l'eau. L'étude spectrographique était donc toute désignée pour remplacer la chimie dans leur recherche.

CHAPITRE VI

ATTRIBUTION DES RAIES DU SPECTRE.

Après avoir expliqué comment se font les mesures de longueur d'ondes des raies, il me reste à exposer comment se fait leur attribution, c'est-à-dire la détermination des éléments qui les produisent.

Pour mieux faire comprendre la façon dont se fait cette attribution, je prendrai pour exemple le spectre obtenu avec un résidu d'eau minérale. La planche ci-contre représente le spectre du résidu brut de la source de la Raillère de Caunterets. La lecture de la portion prise entre 2700 et 2950 décèle la présence des raies de longueurs d'ondes suivantes :

2709,7	—	faible
2754,7	—	faible
2776,8	—	moyenne
2778,4	—	moyenne
2779,9	—	moyenne
2781,5	—	moyenne
2783,1	—	moyenne
2795,6	—	très forte
2802,1	—	moyenne
2833,2	—	moyenne
2840,2	—	très faible
2879,5	—	faible
2874,3	—	moyenne
2949,8	—	moyenne

Il s'agit de traduire ces chiffres, en se rappelant que leur lecture peut comporter une erreur.

Spectre du résidu brut de l'eau de La Raillère. (Cauterets)

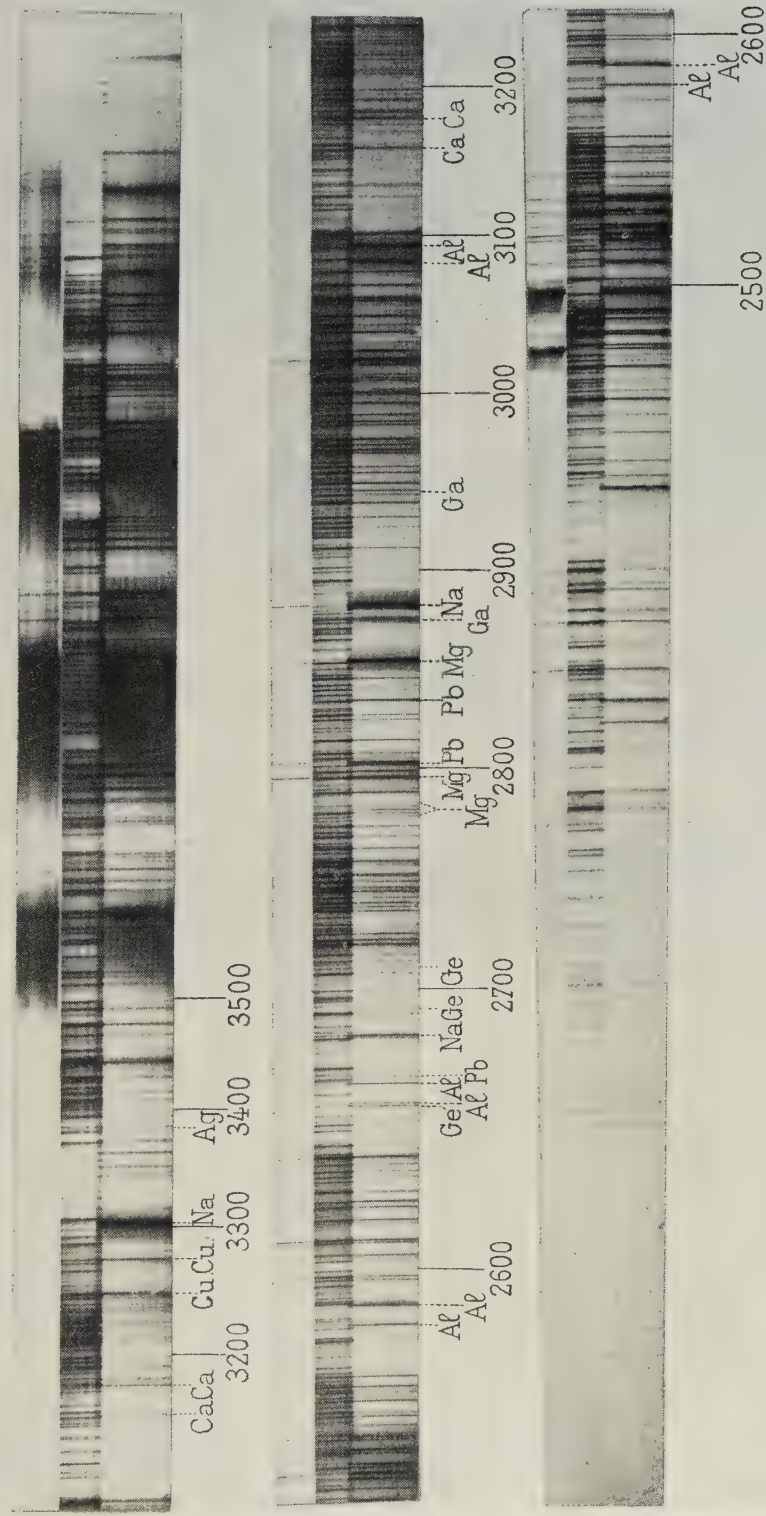


Planche I.

J. Bardet.

Les tables de longueur d'ondes donneront pour chacun d'eux le ou les éléments auxquels ils peuvent être attribués et il ne reste plus qu'à déterminer entre ceux-ci celui qui donne la raie observée.

Cette recherche se fait de la façon suivante :

2709,7 — Les tables donnent :

λ		ÉLÉMENT		INTENSITÉ
2709-33	—	Thallium	—	20
2709-70	—	Germanium	—	30

Une erreur de 0,4 UA serait grossière dans cette région. On doit donc avoir affaire au germanium.

2754,7 — On a

2754,29	—	Lutécium	—	5
2754,69	—	Germanium	—	30
2653,01	—	Platine	—	5

Le platine doit être éliminé. Si la raie observée devait lui être attribuée, on aurait eu précédemment les raies 2702,5 et 2706,0 qui sont beaucoup plus sensibles. D'autre part, rapprochée de la raie 2709,7, elle confirme la présence du germanium.

2776,8 — Ces cinq raies correspondent toutes à des raies du magnésium. Les raies de longueurs d'ondes voisines peuvent donc être éliminées ; de même pour la raie suivante :

2781,5
2783,1

2795,6 — Qui existe dans les électrodes de charbon, mais se trouve notablement renforcée dans le spectre étudié.

2802,1 — Les tables indiquent à cette longueur d'onde une raie du plomb d'intensité 100, qui ne peut être confondue avec les raies voisines trop éloignées.

2833,2 — Même observation. On peut l'attribuer à Pb 100. On confirme par là l'observation faite à 2802,1.

2840,2 — Les tables donnent :

2840,17	— Etain	— 30
2840,35	— Iridium	— 4
2840,65	— Ruthénium	— 3

Ces deux derniers métaux sont invraisemblables en l'absence de platine. Ils ont d'ailleurs des raies plus caractéristiques qu'il serait facile d'observer. On doit donc se trouver en présence d'étain dont c'est la raie la plus sensible.

2873 5 — Comme pour 2802,1 et 2833,2, cette raie doit être attribuée au plomb sans doute possible.]

2874,3 — Quoique continuant presque exactement une raie du fer, celle-ci s'en distingue nettement par son aspect. Elle correspond exactement à la raie gallium 10.

2943,8 — On a :

2943,30	— Iridium	— 10
2943,77	— Gallium	— 10
2944,06	— Nickel	— 6

Rapprochée de la raie 2874,3 cette ligne confirme la présence du gallium. Les deux autres métaux auraient déjà donné plusieurs raies.

On voit par ces quelques exemples comment se poursuit l'étude d'un spectre. En fait, toute cette discussion n'a lieu que pour quelques raies. L'observateur exercé voit du premier coup d'œil à quels éléments doivent être attribuées la plupart des raies, et la lecture de la portion de spectre indiquée ci-dessus ne lui demandera certainement pas plus de deux minutes. Le travail de lecture est très facilité, comme je l'ai dit, par la consultation du spectre du fer gradué et annoté, qui permet l'attribution immédiate de la plupart des raies d'un spectre.

Lorsqu'on constate dans un spectre la présence d'un

très grand nombre de raies attribuables à un même corps, dont le spectre est particulièrement fourni, manganèse, tungstène, par exemple, le mieux est de faire à côté de celui de la matière étudiée, le spectre de ce corps; on peut de cette façon éliminer toutes les raies communes qui lui appartiennent et la lecture est très simplifiée.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE VII

RECHERCHES SPECTROGRAPHIQUES SUR LES EAUX MINÉRALES.

Après avoir décrit les procédés de recherches que j'ai employés et dans quelles limites on en peut attendre des résultats, avant de donner ceux-ci, il me faut dire quelques mots de la façon dont ces recherches ont été organisées et exécutées.

Etant donnée l'extrême dispersion des stations thermales en France, il m'était très difficile de faire moi-même les prélèvements d'eau nécessaires. J'ai donc dû me contenter de faire une visite aux principales régions, Auvergne, Alpes, Pyrénées, et de me mettre en rapport avec les directions des Sociétés exploitant les sources pour les prier de me fournir les matériaux nécessaires à mon travail. Il eût été fort difficile, en effet, de faire au laboratoire les évaporations indispensables. Semblable entreprise eût demandé beaucoup de temps et de matériel.

J'ai donc prié les exploitants des stations thermales de vouloir bien m'aider dans mon travail en se chargeant d'effectuer sur place les traitements nécessaires. J'ai, dans ce but, donné les instructions les plus précises, demandant

que l'eau fut évaporée au bain-marie dans des capsules de porcelaine, sans être mise en contact avec des corps métalliques. J'ai également prié que l'on me mit de côtés les dépôts ou concrétions naturels ou artificiels qu'on pouvait se procurer. J'ai rencontré partout le meilleur accueil et mes demandes ont été exécutées avec la plus extrême obligeance et avec une intelligence qui permet d'avoir la plus grande confiance dans les résultats. Les résidus ou matières ainsi recueillis ont été enfermés dans des tubes ou des flacons en verre et m'ont été envoyés directement. Ce sont les matériaux qui m'ont été ainsi procurés que j'ai étudiés ; les quantités de résidus ont été, dans la plupart des cas assez restreintes. Je les ai tous examinés directement, en faisant un spectrogramme de la matière brute. J'ai pu alors constater que les eaux que l'étude spectrographique indique comme les plus riches en métaux divers sont précisément celles qui ont les moindres résidus secs. J'ai pensé qu'il n'y avait pas là une simple coïncidence, et que si les eaux à forte minéralisation ne fournissaient pas, à un premier examen, trace de corps autres que les alcalins ou alcalino-terreux qui forment la masse du résidu sec, c'est précisément parce que l'abondance de ces derniers masquait les autres corps en les diluant au delà de la limite de leur sensibilité à la méthode employée. J'ai alors pensé qu'une séparation chimique simple, en mettant à part les alcalins et alcalino-terreux, permettrait de reconnaître si ceux-ci forment la seule minéralisation de l'eau. J'ai donc traité les sels de la façon suivante :

Le résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique ; la portion qui peut rester non attaquée est filtrée pour être examinée à part. La liqueur est alors traitée par l'hydrogène sulfuré. Le précipité est recueilli par filtration. La liqueur

est ensuite additionnée d'ammoniaque et de sulfure ammonique ; on sépare le précipité par filtration. Comme dans la plupart des eaux minérales, le fer est en quantité assez importante pour que son spectre, très riche en raies, soit une gêne dans l'examen, on sépare ce métal en dissolvant le précipité de sulfures dans l'acide chlorhydrique, précipitant par l'ammoniaque et traitant les hydrates obtenus par la potasse. L'oxyde de fer obtenu est examiné séparément. La solution potassique est acidifiée et traitée à nouveau par l'ammoniaque. On recueille le précipité ainsi obtenu. La liqueur obtenue plus haut après précipitation par l'ammoniaque est à nouveau traitée par le sulfure ammonique, et le précipité mis à part.

Enfin la liqueur primitive est précipitée par le carbonate d'ammoniaque, séparée du précipité et évaporée à sec. On la débarrasse des sels ammoniacaux par la calcination.

On voit qu'un pareil traitement a pour résultat de diviser le résidu sec suivant les groupes analytiques principaux qui sont alors spectrographiés à part. On a donc sept spectres, alors que l'examen direct ne portait que sur un seul. Je ferai remarquer que l'examen des deux derniers, précipité par le carbonate d'ammoniaque et résidu après cette précipitation, ne m'a jamais fourni d'autre indication que celle des corps ordinairement dosés dans les eaux : calcium, magnésium, sodium, potassium, lithium.

Nous avons vu d'ailleurs plus haut que les autres éléments susceptibles d'y être rencontrés, baryum, strontium, rubidium, cæsium, échappaient à la méthode de recherches que j'ai employée.

Je vais maintenant donner pour chaque station thermale les résultats auxquels m'ont conduit mes recherches telles que je viens de les décrire.

J'ai adopté dans cette description la classification donnée par Willm et Jacquot et indiquée plus haut. Je rejetterai seulement à la fin l'étude des eaux de Vichy, qui, carbonatées sodiques, devraient se placer en tête. Mais comme elles ont donné lieu à des recherches chimiques plus étendues, J'ai préféré grouper dans un même chapitre tous les autres résultats obtenus.

Pour chacune des eaux étudiées, je donnerai quelques renseignements géologiques et analytiques, provenant soit de l'ouvrage indiqué plus haut, soit de monographies.

CHAPITRE VIII

Chloro-bicarbonatées sodiques.

BOURBON-L'ARCHAMBAULT.

La source de Bourbon-l'Archambault émerge d'une fracture de gneiss granitique qui, selon M. de Launay, est minéralisée par de la galène, de la barytine, de la célestine. D'une température de 31°, elle est bicarbonatée chlorurée et possède une minéralisation totale de 3,5 par litre. J'ai examiné directement le résidu sec, n'en possédant pas une quantité suffisante pour en pouvoir faire le traitement. Cet examen ne m'a indiqué que la présence du germanium et du manganèse. Les eaux laissent dans les tuyaux un dépôt calcaire où j'ai reconnu plomb, manganèse, argent, glucinium.

M. Wilm y avait trouvé 0.07 % de cuivre.

CHATEL-GUYON.

Les eaux de Châtel-Guyon proviennent d'une faille qui met en contact le massif granitique avec les couches miocènes supérieures. Cette faille est entièrement remplie d'in crustations d'aragonite produites par les eaux mêmes qui ont dû depuis se frayer un chemin dans le granit même d'où elles émergent. Ce sont des eaux chlorurées-carbonatées dont la minéralisation assez forte, 6 à 9 grammes par litre, est particulièrement riche en magnésie. J'ai eu entre

les mains les résidus secs des sources Deval, Germaine, Louise, Marguerite, Lucile, Suzanne, Gubler. L'examen spectrographique direct ne m'a donné aucun résultat. J'ai essayé de faire le traitement de l'un de ces résidus secs, mais la quantité de matière que j'avais à ma disposition étant très minime ce traitement ne m'a donné que l'indication de la présence de l'étain, de l'argent, du glucinium et du manganèse. Ayant en ma possession de plus grosses quantités de dépôts que laissent les eaux dans les vasques j'ai pu traiter l'un de ces dépôts, celui de la source Germaine. On ne peut naturellement pas considérer les résultats obtenus comme complets puisque le traitement n'a pas été opéré sur la totalité du résidu sec. Mais en ce qui concerne les éléments trouvés, ils sont absolument certains.

Voici les résultats obtenus :

Plomb, étain, argent, cuivre, arsenic, antimoine, zinc, manganèse, chrome, vanadium, glucinium, gallium, germanium.

LA BOURBOULE.

Les eaux de la Bourboule proviennent de forages rejoignant une faille dans le granit, dont le rejet serait d'après M. Michel Lévy de 165 mètres. La caractéristique des eaux de la Bourboule est leur teneur en arsenic qui est unique en France. Celle-ci est de 5 à 6 milligrammes par litre pour les sources Perrière, Choussy, Sedaiges, de 2 milligrammes, environ pour les sources Fenestre.

L'examen spectrographique direct ne permet de reconnaître que du molybdène et un peu de plomb.

J'ai traité le résidu sec de la source Croizat et j'ai pu de

cette façon y reconnaître : plomb, argent, étain, antimoine, arsenic, molybdène, bismuth, zinc, glucinium, germanium.

SAINT-NECTAIRE.

Les sources de Saint-Nectaire proviennent de terrains éruptifs. Leur minéralisation totale est de 5 à 6 grammes par litre, principalement chlorure et carbonate de sodium. J'ai eu à ma disposition les résidus secs de trois des sources : Berger, Coquille, Gros bouillon, L'examen direct ne m'a décelé qu'une trace de plomb et la quantité de matière que je possédais était insuffisante pour faire un traitement de séparation.

VIC-SUR-CÈRE.

Les eaux bicarbonatées sodiques froides de Vic-sur-Cère, proviennent des terrains volcaniques issus du plomb du Cantal. Le résidu sec assez fort 5,56, examiné directement au spectrographe, ne m'a donné que les raies du Plomb et de l'argent. La quantité de résidu était comme pour Saint-Nectaire trop faible pour opérer un traitement de séparation.

Bicarbonatées mixtes.

LAMALOU.

Situées sur le versant méditerranéen de la Montagne Noire, les sources de Lamalou doivent leur composition chimique analogue à celle des eaux des Montagnes du

Centre, à une trainée basaltique située à l'est de Bédarieux. Elles ont une relation directe avec des filons de cuivre et de plomb à gangue de barytine et de quartz.

Béchamp y a trouvé du nickel, du cobalt et du plomb. L'examen spectrographique du résidu sec de la source Uslade m'a permis de contrôler la présence du nickel et du plomb. J'y ai constaté en outre la présence de l'étain, du baryum, du strontium, du manganèse, et du gallium. Le traitement m'a permis de reconnaître en outre le cuivre, l'argent, le bismuth, le strontium, le glucinium, le germanium. L'examen des concrétions naturelles ne m'a donné aucun résultat.

Eaux bicarbonatées à bases terreuses.

EVIAN

Les eaux d'Evian, bicarbonatées calciques magnésiennes, émergent de terrasses diluviennes ou galeries. L'étude des terrains environnants permet de leur attribuer une origine triasique. Ce sont des eaux froides, 10 à 12°, dont la minéralisation totale est minime, 0,31 environ, composée en majeure partie de bicarbonates de calcium, 0,28 et de magnésium, 0,12. L'examen spectrographique direct du résidu sec ne donne aucun autre résultat que l'analyse.

J'ai eu entre les mains les concrétions calcaires qui se produisent dans le chauffage de l'eau destinée à l'établissement de bains ; nous verrons qu'à Vichy, ce sont ces carbonates qui entraînent la majeure partie des corps contenus dans l'eau. J'ai dissous 5 kilogrammes de ces dépôts dans l'acide chlorhydrique pur, et après filtration, j'ai

saturé la liqueur par l'hydrogène sulfuré. Je n'ai obtenu aucun précipité. J'ai alors opéré sur 5 kilogrammes qui ont été dissous comme les premiers. La liqueur a été traitée par l'ammoniaque qui a donné un léger précipité. Celui-ci recueilli et spectrographié, a donné quelques raies très faibles du plomb et de l'étain. Le sulfure ammonique n'a donné aucun précipité.

Eaux sulfurées thermales des Pyrénées.

AX-LES-THERMES

Les eaux sulfurées sodiques d'Ax-les-Thermes voient le jour grâce à des dislocations très complexes du sol dont témoignent les dykes de granulite et les pointements ophitiques qui parsèment la région. Elles possèdent comme toutes les sulfurées une très faible minéralisation, 0,25 par litre environ. Je n'ai pu examiner toutes les sources de cette station. Voici les résultats de l'étude spectrographique que j'ai faite de trois d'entre elles.

Source PILHES. T. = 31°5. — Plomb, étain, molybdène, argent, gallium, germanium.

Source VIGUERIE. T. = 73°8. — Résultats identiques.

Source GRANDE SULFUREUSE. T. 69°5. — Mêmes résultats plus le titane.

BAGNÈRES-DE-LUCHON

Selon l'ingénieur François qui a fait les galeries de captage de Luchon, les eaux de cette station trouveraient leur passage au contact des micaschistes et du granit qui

alternent à l'endroit de leur émergence. Garrigou leur attribue au contraire une origine purement granitique. Leur minéralisation est un peu supérieure à celle des autres eaux sulfurées des Pyrénées, variant de 0,27 à 0,40 suivant les sources.

Garrigou dans l'étude très complète qu'il en a faite indique la présence dans les eaux de Luchon du manganèse, du plomb, du bismuth, de l'antimoine, et peut-être du cuivre, du cobalt et du nickel.

L'examen direct des résidus, m'a donné les résultats suivants, qui sont identiques pour les cinq sources examinées du Pré n° 1 et 2, Bayen, Bordeu, Reine : plomb, étain, titane, gallium, germanium.

J'ai traité les résidus secs de deux de ces sources et j'ai obtenu les résultats suivants :

Source BAYEN. — Plomb, étain, argent, cuivre, molybdène, tungstène, titane, gallium, germanium.

Source du PRÉ. — Plomb, étain, argent, bismuth, tungstène, titane, gallium, germanium. Un certain nombre de raies du platine que j'ai relevées ont certainement leur origine dans le grattage intempestif d'une capsule avec une spatule de ce métal, dont j'ai depuis complètement proscrit l'usage pour ce travail, je n'en tiens donc pas compte.

BARÈGES

Les eaux possèdent une minéralisation totale de 0,22 à 0,27 par litre. Elles laissent déposer un résidu glaireux connu sous le nom de Barégine.

L'examen direct du résidu sec m'a donné : plomb, étain, argent, molybdène, cuivre, gallium, germanium.

La barégine examinée de la même façon m'a donné plomb, argent, manganèse, gallium. La quantité de ce produit que j'ai eu à ma disposition m'a permis d'en faire le traitement ce qui m'a donné : plomb, étain, argent, cuivre, arsenic, molybdène, zinc, manganèse, gallium, germanium.

CAUTERETS

Les sources de Cauterets émergent d'une faille du granit. Garrigou leur attribue la minéralisation des filons de blende de Pierrefitte. Elles ont une minéralisation totale de 0,22 à 0,25 par litre. J'ai pu faire une étude de presque toutes les sources de cette station. On pourra voir qu'elles présentent des différences assez marquées. Je regrette de n'avoir pas eu à ma disposition des quantités de matière suffisantes pour pouvoir faire un traitement de séparation. Mais cela eût exigé des quantités d'eau considérables, vu la faible minéralisation.

Source du BOIS. T. = 42°8. — Plomb, étain, argent, molybdène, vanadium, titane, gallium, germanium.

Source MAOUHOURAT. T. = 49°. — Plomb, étain, argent, molybdène, bismuth, gallium, germanium.

On distingue nettement 6 raies du bismuth sur 20 que présente le spectre complet de ce métal, dans la région examinée. C'est l'eau la plus riche en bismuth qu'il m'ait été donné d'examiner :

Source des ŒUFS. T. = 53°. — Plomb, argent, molybdène, gallium, germanium.

Source du ROCHER. — Plomb, étain, argent, titane, molybdène, gallium, germanium.

Source de PAUZE VIEUX. T. = 44°7. — Plomb, étain, argent, molybdène, vanadium, titane, gallium, germanium.

Source du PRÉ. T. = 48°5. — Plomb, étain, argent, bismuth, cuivre, molybdène, vanadium, titane, gallium, germanium.

Source de LA RALLIÈRE. T. = 38°6. — Plomb, étain, argent, nickel, molybdène, vanadium, titane, gallium, germanium.

Source du PETIT SAINT-SAUVEUR.

Griffon supérieur : plomb, étain, argent, molybdène, tungstène, gallium, germanium.

Griffon inférieur : mêmes résultats. Le tungstène se manifeste par un plus grand nombre de raies.

EAUX-BONNES

Les eaux sulfhydriquées de cette station émergent d'un rocher de dolomie. Elles ont une minéralisation totale de 0,60 environ par litre. L'examen spectrographique direct de ce résidu sec m'a indiqué la présence de plomb, étain, argent, gallium.

Sulfurées calciques accidentelles.

LES FUMADES

Les eaux des Fumades sont des sulfurées accidentelles. On trouve à peu de distance de la surface, des cristaux de gypse agglomérés par des matières bitumeuses, ce qui montre combien est récente la sulfuration de l'eau. L'examen du résidu sec de celle-ci ne nous a rien montré que la présence des corps décelés par voie chimique.

Des boues provenant des griffons contiennent une pro-

portion assez forte de titane qui provient très évidemment des argiles qui les forment.

EUZET-LES-BAINS

Eau sulfureuse accidentelle. L'examen spectrographique du résidu sec ne m'a donné d'autres résultats que ceux fournis par l'analyse chimique.

Eaux sulfatées calciques.

VITTEL

Les sources de Vittel proviennent de l'étage dolomitique qui forme la partie supérieure du muschelkalk. Elles ont donc certainement une origine triasique. Ce sont des eaux froides, 11°, dont la minéralisation est aux trois quarts formée de sulfates terreux. J'ai eu entre les mains des résidus secs de 20 litres des sources Grande Source et Source Salée. Leur examen spectrographique direct ne m'a donné aucun résultat. J'ai alors décomposé le résidu de la Grande Source par une solution de carbonate de soude. J'ai ainsi eu deux liqueurs : l'une de sulfate de soude, l'autre provenant de la dissolution du carbonate de calcium formé dans l'acide chlorhydrique. La solution de sulfate de soude ne m'a donné aucun résultat. Celle du carbonate de calcium, traitée par l'hydrogène sulfuré, n'a donné aucun précipité. L'ammoniaque en a donné un très léger qui, à l'examen, a décelé quelques raies très faibles de plomb, étain, argent, manganèse. Le sulfure ammonique n'a rien donné.

CAPVERN

Les eaux de Capvern sont des eaux sulfatées calciques d'origine triasique, mésothermales (24°). L'analyse faite par M. Willm y indique une teneur de 1,1237 de sulfate de chaux pour un résidu sec total de 1,7004 par litre. Elle y accuse en outre la présence de cuivre et d'arsenic.

L'étude spectrographique m'a donné :

Plomb, étain, argent, glucinium.

Chlorurées sodiques.

LUXEUIL

L'émergence des eaux de Luxeuil se trouve dans les grès bigarrés qui forment le plateau où est située la station. Mais si l'on examine la composition des eaux, on voit qu'elles ne diffèrent des eaux granitiques des Vosges que par un excédent de chlorure de sodium. Il semble donc qu'on leur doive attribuer la même origine, en expliquant leur richesse en chlorure de sodium au parcours qu'elles font en terrain triasique. La minéralisation totale des eaux des principales sources est de 1,16 environ.

J'ai eu entre les mains les produits d'évaporation de quatre sources :

Source du Grand Bain T = 52°

Source des Dames T = 44°

Source des Capucines T = 40°

Source Labienus T = 34°

L'examen spectrographique direct, identique pour les quatre sources, ne m'y a révélé que la présence du ger-

manium et du gallium. J'ai pu faire un traitement du résidu du Grand Bain. Malgré la petite quantité de matière que j'avais à ma disposition (5 à 6 grammes), le précipité de sulfure a été relativement abondant, ce qui semblerait indiquer une proportion assez forte des métaux lourds observés : plomb, argent, étain, cuivre, molybdène, tungstène, germanium.

BOURBONNE-LES-BAINS

Les eaux de Bourbonne-les-Bains semblent provenir des roches granitoïdes qui forment le sous-sol vosgien. Mais leur émergence se trouve en plein terrain triasique, dans des glaises bigarrées compactes, d'où elles sortent par un réseau de failles très nettes. Les températures des diverses sources sont comprises entre 42° et 65°. Leur minéralisation, est d'environ 7 grammes par litre. Ce sont des eaux chlorurées sodiques sulfatées calciques. J'ai eu à ma disposition des eaux amenées à saturation par une évaporation dans le vide. J'ai traité ces eaux ainsi qu'il a été indiqué plus haut. J'ai eu les résultats suivants :

Plomb, étain, argent, arsenic, antimoine, molybdène, zinc, manganèse, thallium, gallium, germanium.

On remarquera la présence du thallium, qui est très rarement constatée dans les eaux minérales.

NANCY

L'eau du parc Sainte-Marie à Nancy vient au jour par un puits de sondage qui descend à 800 mètres de profondeur. L'eau a été rencontrée à 654 mètres dans les grès

vosgiens qui séparent la couche de muschelkalk des terrains primitifs. L'étude physique et chimique en a été faite en 1910 par MM. Armand Gautier et Charles Moureu, et leur travail peut être considéré comme le modèle des analyses chimiques d'eau minérale. C'est une eau chlorurée sodique faible donnant 1 gramme environ de minéralisation totale dont 0,87 de chlorure de sodium et 0,22 de carbonate de calcium. Les auteurs de l'analyse ont fait la recherche chimique des traces métalliques. Ils ont pu déceler ainsi des traces d'antimoine et d'étain,

J'ai eu à ma disposition le résidu d'évaporation de 100 litres d'eau, soit environ 140 grammes de matière, que j'ai traités comme je l'ai indiqué précédemment. Voici la liste des éléments que m'a décelés l'étude spectrographique :

Plomb, étain, argent, cuivre, bismuth, antimoine, arsenic, cobalt, zinc, molybdène, titane, vanadium, glucinium, germanium. Une trace de platine doit provenir d'une spatule de ce métal dont je me suis servi par mégarde.

J'ai eu aussi en ma possession des dépôts naturels formés dans les tuyaux d'adduction de l'eau.

L'examen m'a permis d'y reconnaître étain, arsenic, bismuth, argent.

SANTENAY

Les eaux de Santenay, dans le Morvan, sont chlorurées sodiques et proviennent des marnes irisées. Elles ont une minéralisation totale voisine de 10 grammes par litre d'eau, dont 5,6 de chlorure de sodium et 2 grammes de sulfate de sodium. Elles sont caractérisées par une teneur

considérable en chlorure de lithium, 0,41 par litre pour la source Lithium. J'ai eu entre les mains le résidu sec de 20 litres d'eau de la source Carnot. Le traitement m'a permis d'y constater la présence de :

Plomb, étain, argent, cuivre, bismuth, antimoine, arsenic, zinc, nickel, vanadium, glucinium, germanium.

Il est à noter que ce dernier corps semble relativement plus abondant qu'ailleurs. Il m'a en effet donné la raie 3125,0, que je n'ai jamais constatée dans mes autres traitements.

LA MOUILLÈRE

L'eau utilisée à l'établissement de Besançon-la-Mouillère provient de la source de Miserey, distante de quelques kilomètres. La source de Miserey n'est pas artésienne ; l'eau provient du pompage, par un trou de sondage, qui pénètre à 200 et quelques mètres de profondeur dans un banc de sel gemme, dépendant du trias. L'eau ainsi obtenue contient près de 300 grammes de minéralisation dont 283 de chlorure de sodium.

J'ai eu à ma disposition des eaux mères de cette station. Les résultats obtenus après traitement sont les suivants :

Plomb, étain, argent, cuivre, bismuth, antimoine, arsenic, molybdène, zinc, germanium. Ce dernier métal ne présente que deux raies à peine visibles.

SALINS-MOUTIERS

Les eaux de Salins-Moutiers proviennent d'un affleurement de la bande triasique du revers nord-est du Mont-Blanc. Elles sont très fortement minéralisées, 16,69 par

litre, dont 12,48 de chlorure de sodium et 2,06 de sulfate de calcium. Elles ont une température de 34°.

L'examen spectrographique direct ne m'a donné aucun résultat ainsi que le faisait prévoir l'énorme quantité de chlorure de sodium présent. J'ai pu effectuer un traitement sur des eaux mères que M. Garrigou avait fait recueillir et qu'il a eu l'amabilité de m'envoyer. J'ai précipité ces eaux mères par le phosphate d'ammoniaque et c'est ce précipité que j'ai traité à la façon d'un résidu sec ordinaire.

J'ai pu de cette façon constater la présence des corps suivants :

Plomb, étain, argent, cuivre, bismuth, zinc, titane, germanium.

BOURBON-LANCY

Les sources de Bourbon-Lancy émergent de failles du massif cristallin du Morvan. Les cinq sources ont des températures comprises entre 49° et 56°. Elles ont une minéralisation totale à très peu près équivalente : 4,82 en majeure partie composée de chlorure de sodium. L'examen spectrographique ne m'a indiqué qu'une trace de Germanium. La quantité de matière que je possédais ne m'a pas permis d'en effectuer le traitement.

SALIES-DE-BÉARN

Cette station est située en plein terrain crétacé, mais on y trouve également des marnes irisées qui prouvent le voisinage du trias. Les eaux proviennent de boues salifères et de gypses, ce qui explique la composition de son résidu sec,

301 grammes pour la source Oraas, dont 293 de chlorure de sodium ; 4,2 de sulfate de calcium ; 3,55 de sulfate de magnésium. Pour n'avoir pas à traiter des liqueurs trop concentrées qui auraient rendu difficile la précipitation des sulfures, j'ai commencé par traiter l'eau par l'ammoniaque et le phosphate d'ammoniaque. Le précipité ainsi obtenu a été traité comme un résidu sec par les procédés indiqués plus haut. L'examen spectrographique des précipités m'a donné les corps suivants : plomb, étain, argent, cuivre, bismuth, arsenic, antimoine, or, zinc, manganèse, germanium. Ce dernier corps ne se révèle que par les deux raies 2709,7 et 3039,2, qui sont à peine visibles alors que tous les autres corps sont très nettement définis.

BRISCOUS

Comme les eaux de Salies-de-Béarn, celles de Briscous proviennent des énormes bancs salifères du Béarn. Elles renferment l'énorme quantité de 307 gr. 79 de sels par litre d'eau dont 295 gr. de chlorure de sodium 3,37 de sulfate de calcium et 4,7 de sulfate de magnésium. J'ai traité les eaux de cette station par le phosphate d'ammoniaque et l'ammoniaque et j'ai traité le précipité comme un résidu sec.

J'ai eu les résultats suivants :

Plomb, étain, argent, cuivre, zinc, titane.

SALIES-DU-SALAT

Salies-du-Salat est situé au voisinage d'un affleurement triasique au milieu du crétacé. La source minérale ren-

ferme 30 grammes de chlorure de sodium et 3,3 de sulfate de calcium par litre. L'examen après traitement m'a donné :

Plomb, étain, argent, cuivre, bismuth, molybdène, arsenic, gallium, germanium. Le plomb et surtout l'étain dominant nettement dans le précité de sulfures.

Faiblement Minéralisées.

GRISY

Les eaux des sources de Grisy, non exploitées, sont intéressantes à examiner, étant donné leur origine. Elles se trouvent, en effet, dans les pegmatites et granulites uranifères de Saint-Symphorien de Marmagne, près d'Autun. L'une des sources a une température de 24° et une minéralisation de 0,67. L'autre est froide et à peine minéralisée.

Leur examen spectrographique direct ne permet de reconnaître que des traces de plomb, d'argent, d'étain. J'ai pu grâce à l'obligeance de M. de Laire, faire évaporer de très grosses quantités de ces eaux et en faire ensuite un examen très complet qui m'a donné les résultats suivants :

Source d'Ys. — Plomb, étain, argent, cuivre, bismuth, zinc, arsenic, manganèse, molybdène, tungstène, glucinium, germanium.

Source N° 2. — Plomb, étain, argent, cuivre, bismuth, cadmium, molybdène, zinc.

A noter la présence du cadmium rarement constatée.

SAINT-CHRISTAU

La situation de cette station semblerait assigner à l'eau de ses trois sources une origine triasique, si leur faible

teneur en sulfates et chlorures ne venait rendre cette attribution incertaine. Filhol, en 1861 y a dosé le cuivre dont un litre d'eau contiendrait 0,0002.

L'étude spectrographique des sources des Arceaux, des Pêcheurs, du Prieuré, ne m'a indiqué que la présence du plomb.

VICHY

Pour toutes les études dont j'ai donné jusqu'ici les résultats, la quantité des sels qu'il était possible d'avoir était relativement faible, ce qui ne m'a pas permis de faire d'autres essais de séparation que ceux indiqués plus haut, et a rendu impossible toute tentative d'isolement.

A Vichy, au contraire, l'évaporation industrielle des eaux pour la fabrication des sels mettait à ma disposition de grosses quantités de matière, ce qui m'a permis de tenter la recherche chimique de quelques-uns des éléments dont le spectrographe me révélait la présence.

Les sources de Vichy sont artésiennes ; mais de nombreux sondages ont fait reconnaître qu'elles tiraient leur origine de nappes sablonneuses situées sous des couches de marne, à la partie supérieure des arkoses, qui reposent elles-mêmes sur du terrain primitif. Selon M. de Launay, les eaux proviendraient du plateau situé à l'est de Vichy, et, après s'être échauffées en profondeur, et chargées d'acide carbonique, emprunteraient leur sodium aux arkoses et aux tufs traversés. La température des sources varie de 14° (Source des Célestins) à 44° (Puits Chomel) La minéralisation est de 6 à 7 grammes par litre, dont 5,5 environ de bicarbonate de sodium. Les nombreux analystes qui se sont

occupés des eaux de Vichy n'ont jamais signalé de traces métalliques.

Lorsqu'on traite les eaux de Vichy pour en extraire le bicarbonate de soude, elles commencent, au début de l'évaporation par laisser déposer de grosses quantités de carbonates terreux, par suite de la décomposition des bicarbonates. En même temps se déposent la silice et le sulfate de calcium. Ainsi débarrassées des sels insolubles, les eaux sont évaporées jusqu'à cristallisation des sels solubles, qui sont recueillis en laissant de côté les eaux mères.

D'après les renseignements qui m'ont été fournis par M. Sabourdy, directeur des laboratoires de la Compagnie fermière il faut évaporer 130 litres d'eau pour avoir un litre d'eau mère, et 1 kilogramme du dépôt de carbonates correspond à peu près au traitement de 2500 litres d'eau minérale. Les rapports sont d'ailleurs approximatifs et ne peuvent être admis pour base d'une analyse quantitative rigoureuse.

Il est à remarquer que les matériaux que peut fournir l'industrie des sels de Vichy représentent les produits obtenus avec l'eau disponible de toutes les sources. Il ne saurait donc être question de faire sur eux l'étude de la Grande-Grille, de Puits Chomel, etc. Les recherches ne peuvent porter que sur l'ensemble des eaux des sources appartenant à l'Etat, sans aucune spécification d'origine. Elles présentent d'ailleurs une similitude très grande dans leur composition chimique et il semble qu'on leur puisse attribuer une origine commune.

En résumé, les recherches spectrographiques ou chimiques que j'ai faites sur les eaux de Vichy ont porté sur chacun des trois stades de la fabrication, c'est-à-dire : 1° sur les dépôts de carbonates terreux; 2° sur les sels de Vi-

chy proprement dits ; 3° sur les eaux mères de ceux-ci.

Les traitements ont été faits comme je l'ai indiqué précédemment. Néanmoins, comme ils ont été plus détaillés que pour les autres eaux, étant donné la quantité de matière qu'il m'était possible de traiter, je donnerai les résultats partiels de chacun d'eux, de façon à ce qu'on puisse se rendre compte de la façon dont j'ai opéré.

A. *Dépôt des Carbonates Terreux*

Environ deux kilogrammes de ces dépôts ont été traités par l'acide azotique dilué, qui a dissous la totalité du carbonate de calcium. La partie insoluble a été traitée par l'acide azotique concentré et chaud, puis après lavage, par l'eau régale. Je voulais éviter, en traitant par l'acide azotique, de perdre les chlorures volatils, particulièrement celui de germanium qui distille à 80°. Mais chacune de ces liqueurs ayant été traitée et examinée à part, il s'est trouvé que c'est dans celle qui provient du traitement à l'eau régale que les raies du germanium étaient le plus marquées. Les résultats obtenus par ces traitements différents étaient d'ailleurs absolument semblables. Je ne les donnerai donc pas tous trois :

- 1° Partie insoluble. Silice et sulfate de calcium, ne contenant que des traces de plomb, argent, étain, etc.
- 2° Précipité par l'hydrogène sulfuré. Arsenic en majeure partie, contenant plomb, étain, argent, cuivre, bismuth, molybdène, titane, thallium, germanium.

On notera la présence du thallium, que je n'ai rencontré qu'à Bourbonne-les-Bains (1).

(1) Je rappelle qu'il a été trouvé chimiquement à Carlsbad, en Bohême, à Taraps Schulz et Pfaeffers, en Suisse.

- 3° Précipité par l'ammoniaque, partie insoluble dans la potasse. Ne contient que du fer.
- 4° Précipité par l'ammoniaque, partie soluble dans la potasse. Aluminium, glucinium, gallium, vanadium.
- 5° Précipité par le sulfure ammonique. On ne trouve que du manganèse.

B. Sels de Vichy proprement dits.

Environ 2 kilogrammes de sels bruts ont été dissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur a été traitée comme je l'ai indiqué précédemment. Les quantités de précipités ont été très faibles, la matière initiale étant du carbonate de soude presque pur, obtenu par cristallisation.

- 1° Précipité par l'hydrogène sulfuré. Plomb, étain, argent, cuivre, arsenic, tungstène, germanium.
- 2° Précipité par l'ammoniaque. Outre le fer on y trouve plomb, argent, arsenic, germanium, glucinium.
- 3° Précipité par le sulfure ammonique. Plomb, étain, argent, cuivre, manganèse, zinc, germanium.

C. Eaux mères.

Après addition d'acide chlorhydrique en excès à 5 ou 6 litres de liquide, les eaux mères sont traitées comme ci-dessus. Les précipités sont abondants, particulièrement avec l'hydrogène sulfuré.

1° Précipité par l'hydrogène sulfuré. La masse du précipité est constituée par du sulfure d'arsenic, contenant une assez forte proportion du tungstène. Outre l'arsenic et le tungstène, on peut constater la présence de plomb, argent étain, cuivre, bismuth, titane, germanium, mais en beau-

coup moins grande quantité que dans le dépôt des carbonates terreux.

2° Précipité par l'ammoniaque. Après élimination du fer par la potasse, on constate la présence de l'aluminium et du vanadium.

Le sulfure ammonique n'a produit aucun précipité.

En résumé, l'étude spectrographique des eaux de Vichy donne les résultats suivants :

Argent, arsenic, bismuth, cuivre, étain, germanium, gallium, glucinium, manganèse, molybdène, plomb, thallium, titane, tungstène, vanadium, zinc.

Tous ces corps sont presque totalement entraînés par la précipitation des carbonates terreux, sauf l'arsenic et le tungstène dont la majeure partie pour le premier, la totalité pour le second, ne se retrouvent que dans les eaux mères.

Cette constatation a son importance car elle semble indiquer que le tungstène, qui n'avait jamais été décelé dans les eaux jusqu'à mes recherches, s'y trouve, comme l'arsenic, à l'état de sel alcalin, alors que le titane, le molybdène, le vanadium, donneraient d'autres combinaisons moins stables.

CHAPITRE IX

ISOLEMENT DU GERMANIUM DES EAUX DE VICHY.

Ces résultats m'ont encouragé à recommencer les opérations sur une plus grande quantité de matière.

J'avais surtout pour but d'isoler l'un des corps les plus remarquables parmi ceux que j'avais trouvés; le germanium. On sait que jusqu'aux travaux de M. G. Urbain, sur les blendes, il semblait que ce métal fut un des plus rarement rencontrés dans la nature. Il était donc intéressant de chercher à savoir approximativement en quelle quantité il pouvait se trouver dans les eaux minérales.

Je me suis adressé pour cela au dépôt de carbonates terreux qui m'a semblé en contenir la plus grosse quantité. La Compagnie fermière de Vichy a bien voulu m'envoyer plus de 100 kilogrammes de ces résidus. Ceux-ci ont été traités par l'acide chlorhydrique, qui en a dissous la plus grosse quantité. La partie non dissoute, une dizaine de kilogrammes environ, se compose de silice et de sulfate de chaux. Je les ai traités à l'ébullition par une solution de carbonate de soude, pendant 5 à 6 heures, de façon à transformer le sulfate de calcium en carbonate, qui retient la totalité du germanium. Ce carbonate est alors attaqué à nouveau par l'acide chlorhydrique et la liqueur ainsi obtenue est jointe à la première. Enfin la portion non dissoute est traitée à l'ébullition pendant plusieurs heures par l'acide chlorhydrique concentré. Après décantation du

liquide et lavage de la portion non attaquée, on peut considérer celle-ci comme absolument stérile.

La liqueur ainsi obtenue est acidifiée de façon à contenir environ 40 0/0 d'acide chlorhydrique. La saturation par l'hydrogène sulfuré au moyen d'appareils à dégagement continu d'une aussi grande quantité de liquide (environ 200 litres) présentant de grandes difficultés, j'ai préféré faire ce traitement au moyen de sulfure de sodium. Celui-ci, en solution concentrée, est versé au fond des vases au moyen d'un tube en verre et pendant l'opération on agite continuellement la solution. Cette façon d'opérer n'a que l'inconvénient d'amener la formation d'un fort dépôt de soufre. Pour se débarrasser de celui-ci, après décantation, on recueille le précipité sur filtre, et on le traite par l'acide azotique fumant. La solution convenablement chauffée est débarrassée du soufre, évaporée à sec, et reprise par l'eau faiblement acidulée d'acide chlorhydrique. La liqueur ainsi obtenue contient beaucoup d'arsenic, de cuivre, d'étain, de plomb, de petites quantités d'antimoine et de molybdène, de thallium. On fait alors en liqueur presque neutre des précipitations fractionnées par l'hydrogène sulfuré qui précipitent la totalité du cuivre, du plomb, du bismuth, de l'argent, du titane, du thallium, une partie de l'étain, du molybdène et de l'antimoine, et des traces à peine sensibles au spectrographe d'arsenic et de germanium.

On n'a plus dans la liqueur que le peu d'étain, d'antimoine et de molybdène qui n'ont pu précipiter, la totalité du germanium, et surtout de l'arsenic. On se débarrasse alors de ce dernier par la mixture magnésienne, qui le précipite à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien. On filtre, on redissout le précipité et on répète la précipitation à nouveau deux fois en réunissant les liqueurs à la

première. On arrive de cette façon à éviter tout entraînement du germanium par l'arséniate. La liqueur est ramenée à un petit volume par évaporation, additionnée d'acide sulfurique jusqu'à en contenir 20 % et traitée par l'hydrogène sulfuré à refus. Le précipité obtenu est du sulfure de germanium, contenant environ 50 % d'impuretés qui sont arsenic, étain, antimoine, molybdène; il ne s'agit plus que de séparer le sulfure de germanium.

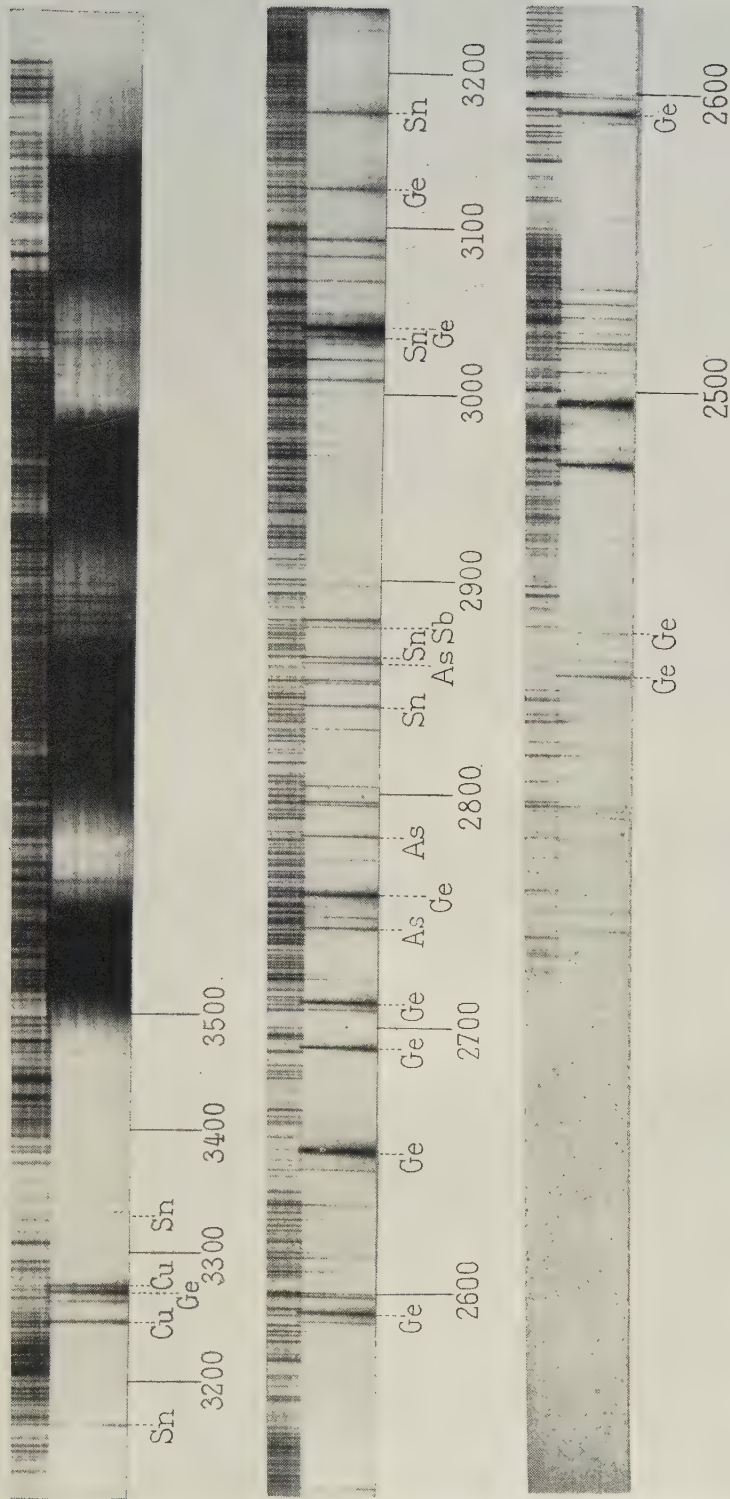
J'ai utilisé pour cela la méthode qu'indique Winkler. Les sulfures sont dissous dans l'ammoniaque concentré et la liqueur ainsi obtenue est neutralisée exactement par de l'acide sulfurique dilué. On précipite ainsi tout ce qui n'est pas germanium, et, après filtration, on acidifie fortement et on précipite par l'hydrogène sulfuré. Pratiquement, on entraîne un peu de germanium avec les premiers sulfures et le germanium obtenu n'est pas encore rigoureusement pur.

Mais on peut par ce procédé faire un fractionnement qui donne rapidement la totalité du germanium absolument pur. On se rend d'ailleurs facilement compte de la pureté de celui-ci par la couleur du sulfure obtenu qui doit être rigoureusement blanc, et que des traces d'impuretés suffisent à colorer. J'ai transformé en oxyde le sulfure de germanium ainsi obtenu, au moyen de l'acide azotique fumant.

Toutes ces opérations étaient naturellement suivies au spectrographe qui m'indiquait, après chaque opération, les résultats obtenus, de sorte que, malgré l'extrême dilution de germanium et sa facilité à être entraîné, il m'était possible à chaque instant de connaître les progrès du traitement.

A la suite de ces opérations qui, surtout au début où les masses en traitement étaient considérables, ont demandé

Spectre du germanium extrait de l'eau de Vichy (Avant purification.)



beaucoup de temps, j'ai obtenu 60 milligrammes d'oxyde de germanium rigoureusement pur. Ce chiffre est certainement inférieur à la teneur réelle ; malgré tout le soin que j'ai pris il m'a été impossible d'éviter complètement les entraînements. Mais je suis certain de les avoir réduits au minimum.

J'étais parti, comme je l'ai dit, de 100 kgs. de résidu terreux. D'après les renseignements fournis, il faut évaporer 2.500 litres d'eau environ pour obtenir un kilogramme de ce dépôt. Le point de départ initial de mon traitement était donc 250.000 litres d'eau minérale. La teneur de celle-ci en oxyde de germanium, calculée par litre d'eau, serait donc au minimum de 24 cent-millièmes de milligramme. On ne peut naturellement donner ce chiffre que comme une limite inférieure, puisqu'il ne comprend que la quantité donnée par l'analyse du dépôt terreux, et que mes recherches m'ont montré qu'une partie du métal se retrouvait dans les sels et dans les eaux mères.

Pour avoir la totalité du germanium contenu dans 250.000 litres d'eau, il serait nécessaire de traiter 1923 litres d'eaux mères, et la quantité de sel correspondant. Le chiffre complémentaire ne serait donc pas négligeable. En tout cas, si ce chiffre de 0,00000024 paraissait un peu extraordinaire à des analystes, j'ai relevé dans le Bäderbuch allemand les chiffres suivants qui s'en rapprochent :

Homburg.	Analyse de R. Fresenius.	Iode.	0,000009.
Warmbrunn.	— R. et H. Fresenius.	Iode.	0,000005.
Wiesbaden.	— R. Fresenius.	Titane.	0,000007.
Rilchingen	— Sonnenschein.	Brome.	0,000003.
		acide phosphorique.	0,000002.

Ce dernier chiffre n'est que 6 fois supérieur à celui que j'indique pour l'oxyde de germanium dans l'eau de Vichy.

Quoiqu'il en soit, cette teneur des eaux en germanium, quelque approximative qu'elle soit, prouve que ce corps est plus répandu dans la nature qu'on ne se l'était imaginé jusqu'ici. Il ne faudrait pas néanmoins croire que la quantité qui est ainsi déversée à la surface, soit très considérable. Willm et Jacquot évaluent à 400 mètres cubes le débit journalier des sources de tout le bassin de Vichy. Cela ne représenterait qu'une quantité annuelle de germanium de 35 grammes, ce qui est minime.

J'ai cherché à me rendre compte des corps que pouvait abandonner les eaux dans leurs formations récentes. La source des Célestins de Vichy jaillit d'un filon d'aragonite qui atteint 13 mètres de puissance, et qui est entièrement formé par les dépôts de l'eau minérale. J'ai fait de cette aragonite une étude analogue à celle des dépôts artificiel. Mais l'examen spectrographique ne m'a indiqué qu'une trace très faible d'argent. Il est vraisemblable que ces dépôts naturels se sont faits à froid et très lentement, et ont donné lieu à une ségrégation par cristallisation qui a amené la formation d'un carbonate de chaux très pur, sans retenue des traces métalliques contenues dans l'eau.

QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE X

RÉSULTATS ANALYTIQUES

Si l'on considère les résultats fournis par l'étude spectrographique des eaux minérales, on voit que le nombre des éléments qu'elles contiennent est, pour la plupart, beaucoup plus considérable que ne l'avaient fait supposer les analyses chimiques les plus détaillées.

Parmi les métaux les plus courants, viennent en première ligne le plomb que j'ai trouvé dans presque toutes les eaux examinées, l'argent et l'étain, qui ne sont guère moins répandus. Ensuite viennent le gallium et le germanium que le spectrographe a décelé dans un grand nombre de résidus bruts, et que le traitement analytique m'a permis de trouver dans un plus grand nombre. C'est la première fois que ces corps, réputés si rares, ont été signalés dans les eaux minérales. Leur présence permet de supposer que cette rareté est moins grande qu'on ne l'avait cru jusqu'ici, et qu'il y aurait plutôt une véritable dispersion de ces éléments dans les roches et les minéraux. Cette supposition est, d'ailleurs appuyée par les recherches de

MM. Urbain pour le germanium, Hartley et Ramage, de Gramont, pour le gallium (1).

Outre ces corps dont la présence est absolument courante dans les eaux minérales, on a vu que j'ai pu constater la présence d'un assez grand nombre d'autres éléments. Le molybdène et le cuivre sont très fréquemment trouvés ; le bismuth, le zinc, le glucinium, ont été moins souvent reconnus. Enfin l'antimoine, le cobalt, le chrome, le nickel, l'or, le thallium, le titane, le vanadium, le tungstène, paraissent être relativement rares.

Il y a bien toutefois à tenir compte de la sensibilité que présentent ces divers corps à la réaction spectrographique ; il est certain que le cobalt, le chrome, le nickel, le titane, le vanadium, le tungstène, ne présentent pas de raies aussi sensibles que celles de l'étain ou de l'argent. Mais à côté de ceux-ci, le thallium, le mercure, l'antimoine, sont des corps qu'on décèle pour de très faibles teneurs. Une étude sur la sensibilité du spectre de l'or m'a permis de constater qu'il permet de reconnaître $\frac{1}{30.000}$ de métal.

D'autre part, on pourra constater que je n'ai jamais rencontré de raies attribuables à l'indium. Or, ce corps se reconnaît pour des quantités extrêmement faibles.

Il serait donc erroné de déduire de cette étude que l'extrême sensibilité du spectrographe permet de trouver tous les corps dans toutes les matières naturelles.

Nous allons d'ailleurs voir que les résultats donnés par l'étude spectrale concordent parfaitement avec ce qu'on sait de l'histoire géologique des eaux minérales.

(1) Des recherches faites en collaboration avec M. Boulanger nous ont montré que le gallium était un des satellites de l'aluminium, et que tous les minerais de ce métal en contiennent des quantités relativement élevées.

CHAPITRE XI

APPLICATION GÉOLOGIQUE

Si l'on compare entre eux les résultats obtenus, on voit que les éléments trouvés dans les eaux sont inégalement répartis entre elles, que certaines en contiennent une grande variété, que d'autres sont plus pauvres, que d'autres enfin ne contiennent rien que des sels alcalino-terreux. On peut donc considérer que les eaux minérales présentent deux sortes de minéralisation.

1° La minéralisation principale, comprenant simultanément les métaux alcalins ou alcalino-terreux, à l'état de sels halogénés, de sulfates, de carbonates, de sulfures, en quantité et en proportion variables ;

2° Une minéralisation secondaire, représentée par de très faibles quantités d'éléments plus ou moins nombreux, sous une forme difficile à déterminer.

Ces deux minéralisations sont absolument indépendantes l'une de l'autre, et si, jusqu'à présent, on ne s'est occupé que des eaux qui présentent la première forme, c'est qu'on ne possédait sur la seconde que de très vagues indications. Mais il est permis de croire qu'en étudiant minutieusement les eaux considérées comme simples eaux douces, on en trouverait dans lesquelles la minéralisation secondaire aurait une importance relativement plus grande que la minéralisation principale.

Si maintenant on compare la composition des eaux tant au point de vue de la minéralisation principale que de la

minéralisation secondaire, avec leur origine géologique, on s'aperçoit immédiatement qu'il existe entre elles une concordance complète. Les eaux, en effet, qui présentent la plus grande variété de métaux sont des eaux d'origine profonde, pour la plupart thermales et ne traversant dans leur parcours que des terrains primitifs.

On aura alors toujours des eaux à dominante alcaline, bicarbonatées, chlorurées ou sulfurées, suivant les terrains traversés et les conditions de formation. Mais toutes ont alors une minéralisation secondaire importante, ainsi qu'on le constate pour les eaux de Vichy, La Bourboule, Nancy, Cauterets, Luchon, etc..., qui toutes contiennent une extrême variété de métaux.

Si au contraire les eaux, au lieu d'être d'origine purement filonienne, comme celles dont nous venons de parler, n'ont circulé qu'au voisinage de la surface, il peut se présenter plusieurs cas.

D'abord les eaux ont pu circuler dans des terrains primitifs sans descendre en profondeur. Elles auront alors une minéralisation principale minime et une minéralisation secondaire peu importante, représentant ce qu'elles ont pu dissoudre dans leur passage à travers les roches éruptives. C'est le cas pour la source n° 2, de Grisy.

Dans l'autre cas, les eaux n'auront pas quitté les terrains alluvionnaires. Ce sont alors des eaux froides de minéralisation récente, c'est-à-dire assez voisine de la surface. Elles apportent au jour ce qu'elles ont pu enlever aux terrains sédimentaires. Cepourra être, si elles ont rencontré sur leur trajet d'anciens fonds marins, des quantités considérables de chlorure de sodium. Dans ce cas, elles auront une minéralisation secondaire assez minime, se rapprochant de celle de l'eau de mer. C'est le cas pour Salies-

de-Béarn, Salies-du-Salat, Briscous. Si elles ont rencontré des bancs de gypse ou de l'aragonite bien cristallisés, et ne présentant pas d'impuretés, on a alors des sulfatées ou bicarbonatées calciques qui ne présentent que des traces de minéralisation secondaire. C'est ce qui a lieu à Vittel et à Evian. Lorsque les sulfatées calciques rencontrent des matières organiques, tourbes, bitumes, etc., on a une décomposition qui donne naissance aux sulfurées accidentelles comme Les Fumades, Euzet, qui n'auront pas plus de minéralisation secondaire que la sulfatée calcique qui leur a donné naissance.

Outre ces classes d'eaux dont la composition, tant principale que secondaire, répond exactement à leur origine, il s'en trouve qui proviennent vraisemblablement de combinaisons des divers mécanismes exposés, ou de mélanges entre des eaux d'origines diverses. On a alors des eaux de température peu élevée, supérieure cependant à la moyenne de leur lieu d'émergence, et dont la minéralisation secondaire sera plus importante que ne le ferait supposer la composition de leur minéralisation principale. C'est ainsi que Capvern, sulfatée calcique mésothermale; Lamalou, bicarbonatée mixte (30°); Salins-Moutiers, chlorurée sodique (34°), contiennent une variété de métaux plus grande que ne feraient croire leurs compositions.

Si, maintenant, nous portons notre attention sur les différents corps qu'on rencontre dans les eaux, nous allons voir que la présence de certains d'entre eux peut donner d'utiles renseignements.

CHAPITRE XII

RÔLE DU GERMANIUM COMME INDICATEUR

MM. Urbain et de Launay, dans une étude spectrographique des minerais de zinc, ont montré que l'âge géologique de ceux-ci pouvait être indiqué par leur richesse en éléments accessoires, particulièrement en germanium. Ce dernier métal, dont la présence peut être facilement décelée dans les filons anciens, manque totalement dans les minerais d'origine plus récente.

Il est intéressant de rechercher si la présence de ce même germanium peut fournir une indication de même ordre pour l'origine des eaux minérales. Il est naturel d'établir une analogie entre ces résultats obtenus sur les minerais et ceux fournis par l'étude des eaux qui les ont formés.

Un exemple typique nous est fourni par les deux sources de Grisy. Cette localité se trouve sur la ligne de fracture qui joint les Vosges à la Creuse en passant par Santenay, Maizières, Bourbon-Lancy, etc. Elle se trouve au milieu des pegmatites et granulites uranifères qui sont exploitées comme minerai de radium. Aussi toutes les eaux y sont-elles chargées d'émanation et gaz rares, comme l'a démontré M. Moureu.

L'eau de la source d'Ys est mésothermale (24°), légèrement minéralisée (sulfatée chlorurée) et dégage continuellement des gaz et de légères bulles d'hydrocarbures qui

irisent la surface du bassin, Elle provient d'une diaclase du granit. Nous avons vu que l'étude spectrographique nous a indiqué la présence des corps suivants : argent, arsenic, bismuth, cuivre, étain, germanium, glucinium, manganèse, molybdène, plomb, tungstène, zinc.

La source n° 2 est au contraire froide (10°) elle ne possède qu'une insignifiante minéralisation et ne dégage que fort peu de gaz. Enfin elle sort d'un filon de quartz qui se trouve dans une granulite très altérée. Son étude indique la présence de : argent, bismuth, cadmium, cuivre, étain, molybdène, plomb, zinc.

Si la conclusion de MM. Urbain et de Launay, relativement au minerais de zinc est applicable aux eaux minérales, la présence du germanium dans l'eau de la source d'Ys, son absence dans celle de la source n° 2, nous amène à conclure à une origine primitive pour la première, superficielle pour la seconde.

Or, diverses autres données viennent à l'appui de cette déduction. D'abord la différence des températures des eaux amène à la même conclusion. De plus, l'étude de la radioactivité et des gaz rares faite par M. Moureu lui a donné les résultats suivants :

L'eau de la source d'Ys possède une radioactivité de 21,80 millimicrocuries, et fournit des gaz qui renferment 2,18 % d'hélium.

L'eau de la source n° 2 a une radioactivité de 39,40 et ses gaz ne renferment que 0,004 % d'hélium. Par conséquent, mes observations concordent parfaitement avec celles de M. Moureu :

La source d'Ys, peu radioactive, contient une quantité d'hélium qui provient certainement des profondeurs du terrain primitif où elle a pu se charger des réserves de gaz

que celui-ci contient, ainsi que du germanium qu'on trouve dans l'eau.

La source n° 2, au contraire, ne contient que la très faible quantité d'hélium qui se trouve produite par les minerais radifères qu'elle parcourt, qui lui communiquent également sa radioactivité relativement élevée. Mais dans ce parcours dans des roches fortement altérées, elle ne rencontre pas de germanium. D'où l'absence de métal.

Si nous faisons une pareille étude comparative des eaux chlorurées sodiques, nous sommes conduits au même résultat. Parmi celles-ci les eaux de Bourbonne, Luxeuil, Santenay, sont franchement germanifères. Les eaux de Briscous, de Mouillère, Salies-du-Salat, Salies-de-Béarn, ne présentent pas de trace de ce métal. Or, le premier groupe réunit des eaux dont l'origine semble être dans des terrains cristallins. Le second, au contraire, ne comprend que des eaux provenant d'anciens bassins maritimes.

On croit que les conclusions du travail que MM. de Lauenay et Urbain ont fait sur les blendes peuvent se généraliser et que la recherche du germanium peut être utilisée pour se rendre compte de l'origine d'une eau minérale.

CHAPITRE XIII

ROLE GÉOLOGIQUE DES EAUX MINÉRALES

Il est également une question d'ordre géologique sur laquelle mes recherches pourront être appelées à jeter un jour nouveau : c'est la formation des gîtes métallifères.

« On sait en effet, quel rôle capital la circulation des eaux souterraines paraît avoir joué dans la constitution primitive des gîtes minéraux, aussi bien que dans leurs modifications subséquentes, et l'isolement, la concentration en des dépôts exploitables d'éléments chimiques ordinairement disséminés dans l'écorce terrestre, nous semblent pouvoir être attribués à des opérations de métallurgie naturelle, dont ces eaux ont été le principal agent.

« Mais, dans les filons, nous ne pouvons juger de l'ouvrier que d'après son œuvre ; dans les sources thermales, il semble, au contraire, qu'il travaille devant nous : là nous avons le cadavre, ici nous observons la vie. Et c'est en cela que les deux sciences s'apportent le plus utile complément. D'un côté, par une dissection anatomique opérée librement et à loisir, nous pénétrons jusque dans les profondeurs les plus mystérieuses du corps pour en découvrir les veines et les ressorts cachés ; de l'autre, en voyant l'être vivre et agir sous nos yeux, nous comprenons mieux le sens, le but et la fonction de tous ces organismes, que notre scalpel trouvait ailleurs inertes et désorganisés par la mort. »

On ne saurait mieux exprimer que par ces belles lignes de M. de Launay, le rôle que les eaux minérales jouent dans l'évolution du globe.

Je crois avoir par mes recherches resserré le lien qui unit l'hydrologie et la géologie, et fait faire un pas à l'étude de la formation des gîtes métallifères. Mais l'étude de ces questions d'ordre purement géologique ne sont pas de ma compétence. J'ai voulu seulement signaler comment la recherche des infiniment petits des eaux pouvait amener à l'étude des phénomènes les plus intéressants, aussi bien par leur importance théorique que par leurs conséquences pratiques, de la géologie, et comment les méthodes de recherches purement physiques y trouvaient leur application.

CONCLUSIONS

Ce travail a eu pour but la recherche, au moyen de l'analyse spectrale, des corps contenus en très faible quantité dans les eaux minérales, et autres que les alcalins et alcalino-terreux, dont la présence constante a fait l'objet de nombreuses études. Les résultats de ces recherches sont les suivants :

1° La plupart des eaux minérales renferment une grande variété d'éléments que l'analyse chimique avait seulement permis de soupçonner, qui forment à côté de la minéralisation principale de l'eau une véritable minéralisation secondaire.

2° Parmi les corps les plus couramment rencontrés, sont d'abord le *plomb*, l'*étain* et l'*argent* ; viennent ensuite le *germanium* et le *gallium*. Le *molybdène* et le *cuivre* sont encore fréquemment reconnus. Le *bismuth*, le *zinc*, le *glucinium*, sont moins communs. Enfin, l'*antimoine*, le *cobalt*, le *chrome*, le *nickel*, l'*or*, le *thallium*, le *titane*, le *tungstène*, le *vanadium*, semblent être relativement rares.

Il y a lieu de signaler que le *tungstène*, le *molybdène*, le *gallium*, le *germanium* n'avaient jamais été signalés jusqu'à mes recherches. La plupart des autres corps étaient considérés comme exceptionnels, et leur existence était fréquemment contestée.

3° L'étude des diverses eaux minérales de France m'a permis de constater que la minéralisation secondaire de l'eau étaient en relation directe avec son origine géologi-

que et que son étude pouvait donner d'utiles indications sur cette origine.

4° J'ai montré que pour cette étude le *germanium* pouvait être utilisé comme indicateur au même titre que dans l'étude des gisements de zinc.

5° En ce qui concerne le *germanium*, j'ai effectué sur les dépôts de l'eau de Vichy un traitement de séparation qui m'a permis de fixer une limite inférieure à la quantité qu'en contient l'eau. Cette limite est en grammes par litre d'eau 24×10^{-8} .

Il me reste à témoigner toute ma reconnaissance à M. le professeur G. Urbain qui m'a engagé dans ces recherches et s'est constamment intéressé à leurs résultats. Les méthodes que j'ai employées étaient entièrement dues à lui et je n'ai fait que les appliquer telles qu'il me les a enseignées.

Je remercie également MM. Blondel et Boulanger de l'aide qu'ils m'ont apportée dans les traitements que j'ai faits et tous les travailleurs du laboratoire de Chimie minérale pour la collaboration de tous les instants qu'ils m'ont apportée.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 mai 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 mai 1914,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Minéralogie. — Gîtes uranifères.

Vu et approuvé :

Paris, le 23 mai 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 23 mai 1914,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

